

# Spektroskopische und kinetische Untersuchungen von IO-Radikalen in der Gasphase

Dissertation zur Erlangung  
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
(Dr. rer. nat.)

Dem Fachbereich Chemie der Universität Essen vorgelegt von

**Dirk Hölscher**

aus Bad Iburg

Essen, im Mai 2001

|                             |                          |
|-----------------------------|--------------------------|
| Vorsitzender:               | Prof. Dr. E. Hasselbrink |
| Referent:                   | Prof. Dr. R. Zellner     |
| Korreferent:                | Prof. Dr. R. Boese       |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 23. 07. 2001             |

## **Gedankt**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie an der Universität Essen unter Leitung von Prof. Dr. R. Zellner. Ihm möchte ich an dieser Stelle für die stete Diskussionsbereitschaft und die Möglichkeit danken, dieses interessante und vielseitige Thema selbständig an seinem Lehrstuhl bearbeiten zu können.

Ein herzlicher Dank sei an die ehemaligen und jetzigen Mitarbeiter der Abteilung gerichtet, die eine Atmosphäre geschaffen haben, in der ich mich stets sehr wohl fühlte. Hervorheben möchte ich an dieser Stelle dennoch einige: Herrn Dr. A. Hoffmann sei Dank ausgesprochen für die hervorragende Einarbeitung in die UV-VIS-Absorptionsanordnung und für die Programmierung bestimmter Softwarekomponenten in Zusammenhang mit dieser Versuchsanordnung. Herrn Dr. E.-P. Röth danke ich für die Unterstützung bei der Bewältigung von Verwaltungsaufgaben. Herrn Dr. A. Alekseyev von der Universität GH Wuppertal sei an dieser Stelle für die Bereitstellung der IO-Potentialkurven herzlich gedankt. Ein ganz besonderer Dank gebührt an dieser Stelle Herrn Chr. Lotz, zum einen für das reibungslose Zusammenarbeiten an der LIF-Apparatur, zum anderen für die Unterstützung bei der Bewältigung theoretischer und praktischer Probleme und seine stete Diskussionsbereitschaft. Ohne seine umfassenden theoretischen und praktischen Kenntnisse hätte die hier vorliegende Arbeit noch mehr Zeit in Anspruch genommen. Auch für die hervorragende Programmierarbeit sei ihm an dieser Stelle herzlichst gedankt. Den Herren Dr. A. Hoffmann, S. Wagner sowie Chr. Lotz danke ich für das kritische und kompetente Korrekturlesen dieser Arbeit.

Für die außeruniversitären und freundschaftlichen Kontakte, die dazu beigetragen haben, den teilweise grauen Laboralltag aufzulockern, möchte ich mich an dieser Stelle bei den Herren Breil, Dippel, Hein, Wagner und Umschlag sowie bei Frau Dr. S. Seisel bedanken.

Daß die vorliegende Arbeit entstehen konnte, ist auch ein Verdienst der Herren Gründer, Stricker und Dettmer sowie der Werkstätten unter Leitung der Herren Klemz, Kutsch und Rausch. Ihnen allen sei an dieser Stelle für die zuverlässig und schnelle Beseitigung technischer Probleme gedankt.

Unvollständig bliebe diese Auflistung ohne die Erwähnung meiner Familie. Für all die Dinge, die sie für mich getan haben, kann ich mich gar nicht genügend bedanken, aber ich versuche es trotzdem mit den Worten: Tausend Dank!

# Inhaltsverzeichnis

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 Einleitung</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2 Apparative Aufbauten</b>  | <b>12</b> |
| <b>2.1 Zusammenfassende Übersicht</b>                                    | <b>12</b> |
| <b>2.2 Experimenteller Aufbau der UV-VIS-Apparatur</b>                   | <b>13</b> |
| 2.2.1 Zusammenfassende Übersicht   | 13        |
| 2.2.1.1 CCD-Detektor   | 14        |
| 2.2.1.2 Gitterspektrometer   | 18        |
| 2.2.1.3 Steuerung und Meßwerterfassung                                   | 19        |
| 2.2.1.4 Absorptionszelle   | 22        |
| 2.2.1.5 Lichtquelle und optischer Aufbau                                 | 23        |
| 2.2.1.6 Lasersystem  | 24        |
| 2.2.1.7 Gasdosierung   | 26        |
| <b>2.3 Experimentelle Anordnung und Meßmethode der LIF-Apparatur</b>     | <b>27</b> |
| 2.3.1 Zusammenfassende Übersicht   | 27        |
| 2.3.1.1 Gasdosiersystem  | 29        |
| 2.3.1.2 LIF-Zelle  | 30        |
| 2.3.1.3 Lasersystem  | 33        |
| 2.3.1.4 Detektionssystem   | 37        |
| 2.3.1.5 Signalaufnahme und -verarbeitung                                 | 38        |
| 2.3.1.6 Absorptionsanordnung   | 41        |
| 2.3.1.7 Auswertungsmethode der kinetischen Experimente                   | 42        |
| 2.3.1.8 Bestimmung der Radikalstartkonzentration                         | 46        |
| <b>3 Darstellung und Reinheit der verwendeten Chemikalien</b>            | <b>48</b> |
| <b>3.1 Verwendete Gase für den Betrieb der Excimer-Laser</b>             | <b>48</b> |
| <b>3.2 Reinheit der übrigen direkt eingesetzten Gase und Chemikalien</b> | <b>48</b> |
| <b>3.3 Darstellung von Ozon</b>  | <b>49</b> |

|  |     |
|--|-----|
| <b>3.4 Darstellung von OCIO</b>  | 50  |
| <b>3.5 Darstellung von Cl<sub>2</sub>O</b>   | 52  |
| <b>4 Spektroskopische Untersuchungen zum IO-Radikal</b>  | 54  |
| <b>4.1 IO-Absorptionsspektrum</b>  | 54  |
| 4.1.1 Darstellungsmöglichkeiten für IO-Radikale  | 54  |
| 4.1.2 Bestimmung des IO-Absorptionsspektrums   | 56  |
| 4.1.2.1 Das Reaktionssystem N <sub>2</sub> O/CF <sub>3</sub> I/hν (λ= 193 nm)                        | 57  |
| 4.1.2.2 Das Reaktionssystem I <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O/hν (λ= 193 nm)                          | 64  |
| 4.1.2.3 Das Reaktionssystem O <sub>3</sub> /I <sub>2</sub> /hν (λ= 248 nm)                           | 64  |
| <b>4.2 IO-Nachweis mit Hilfe der Laser-Induzierten Fluoreszenz</b>                                   | 66  |
| 4.2.1 Fluoreszenzanregungsspektren des IO-Radikals   | 67  |
| <b>5 Kinetische Untersuchungen zum IO-Radikal</b>  | 74  |
| <b>5.1 Untersuchung der IO-Selbstreaktion</b>  | 74  |
| <b>5.2 Untersuchung der Kinetik von IO-Radikalen mit atmosphären-chemisch relevanten Spurengasen</b> | 85  |
| 5.2.1 Die Reaktion IO + NO → I + NO <sub>2</sub>   | 85  |
| 5.2.2 Die Reaktion IO + NO <sub>2</sub> + M → IONO <sub>2</sub> + M                                  | 93  |
| 5.2.3 Die Reaktion IO + O( <sup>3</sup> P) → I + O <sub>2</sub>                                      | 102 |
| 5.2.4 Die Reaktion IO + OCIO → Produkte  | 108 |
| 5.2.5 Die Reaktion IO + F <sub>2</sub> → Produkte  | 112 |
| 5.2.6 Die Reaktion IO + Cl <sub>2</sub> O → Produkte   | 114 |
| 5.2.7 Die Reaktion IO + ClO → Produkte   | 117 |
| 5.2.7.1 Einleitung   | 117 |
| 5.2.7.2 Apparative Modifikationen  | 118 |
| 5.2.7.3 Erzeugung und Quantifizierung von ClO im Überschuß zu IO                                     | 120 |
| 5.2.7.4 Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen  | 126 |
| <b>6 Atmosphärenchemische Relevanz der IO-Chemie</b>   | 140 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>7 Zusammenfassung</b>                                  | 143 |
| <b>8 Anhang</b>   | 147 |
| 8.1 Standardbildungsenthalpien                            | 147 |
| 8.2 Berechnung der Reaktantenkonzentration im Flußreaktor | 148 |
| <b>9 Literaturverzeichnis</b>                             | 150 |

## 1 Einleitung

Die Abnahme der Ozonschicht in der mittleren Stratosphäre bedingt durch gasförmige Verbindungen anthropogenen Ursprungs ist seit fast drei Jahrzehnten ins wissenschaftliche und öffentliche Interesse geraten und stellt eine der gravierendsten Veränderungen der Erdatmosphäre, die jemals beobachtet wurden, dar. Die Verleihung des Chemie-Nobelpreises im Jahre 1995 an Molina, Crutzen und Rowland für die Aufklärung der Mechanismen, die den Ozonabbau erklären, wirft ein Schlaglicht auf die Bedeutung dieser Entdeckung.

Ohne die frühzeitliche Entwicklung der Ozonschicht in der Stratosphäre als eine indirekte Folge des Stoffwechsels von in den Ozeanen lebenden Organismen wäre ein Leben in der uns bekannten Form auf der Erde nicht möglich. Nur weil Sonne und Erde den richtigen Abstand aufweisen, konnte sich Wasser in flüssiger Form auf der Erde ausbilden und sich Leben in den Ozeanen entwickeln.

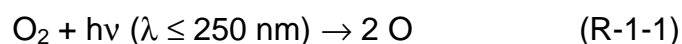
Die Gesamtmenge an Ozon in der Atmosphäre ist sehr gering. Würde man das gesamte atmosphärische Ozon gleichmäßig bei 1 bar und 0°C auf dem Erdboden verteilen, so ergäbe sich im Mittel eine lediglich 3,5 mm dicke Schicht, entsprechend einer sogenannten Säulendichte von 350 Dobson. Trotzdem ist die Ozonschicht für das Leben auf der Erde von elementarer Bedeutung, da sie die UV-Strahlung der Sonne im Bereich zwischen 240 bis 310 nm absorbiert. Würde diese Strahlung den Erdboden erreichen, käme es beim Menschen zu Erythembildung und DNA-Zerstörung. Die Folge wäre ein Anstieg der Hautkrebsrate. Weitere Folgen wären Schädigungen der Pflanzenwelt und des Meeresplanktons, was zum Zusammenbruch der maritimen Nahrungskette führen könnte.

Die Hauptmenge des Ozons, etwa 90 Prozent, befindet sich in der Stratosphäre, in Höhen zwischen 15 - 35 Kilometern. Nur etwa 10 Prozent sind in der Troposphäre, den untersten etwa 10 Kilometern, enthalten. Diese unterschiedliche Mengen-

verteilung ist verantwortlich für die Temperaturstruktur der Atmosphäre. Während in der Troposphäre die Temperatur mit steigender Höhe ständig abfällt aufgrund der adiabatischen Expansion, vergleichbar mit der Abnahme der Temperatur über einer Heizplatte, steigt sie in der Stratosphäre mit wachsender Höhe an. Die Ursache hierfür ist die Lichtabsorption durch das Ozon, durch die die Strahlungsenergie der Sonne in Wärmeenergie umgewandelt wird. Die Umkehr des Temperaturtrends mit steigender Höhe hat eine wichtige Konsequenz für die Dynamik der Atmosphäre. Sie verhindert, daß Spurengase schnell in die Stratosphäre eingemischt werden. Das Ergebnis ist eine Sperrschicht zwischen Troposphäre und Stratosphäre, die nur langsam, in einem Zeitraum von mehreren Jahren, durchdrungen werden kann. Da das Ozon für den Temperaturanstieg in der Stratosphäre verantwortlich ist, ist es auch die Ursache für die Ausbildung der Sperrschicht. Das Ozon schützt sich also sozusagen selbst vor den Spurengasen der Erdoberfläche.

Ein Ozonverlust in der Stratosphäre würde weitreichende Klimaveränderungen nach sich ziehen. Wird die UV-Strahlung nicht mehr durch Ozon absorbiert, sinkt die Temperatur innerhalb der Stratosphäre. Die stabile Temperaturschichtung in der Stratosphäre würde möglicherweise aufgehoben und die Spurengase könnten über größere Höhen zirkulieren, so daß die ohnehin sehr verletzliche Stratosphäre in noch stärkerem Ausmaß dem Angriff von anthropogenen Spurengasen ausgesetzt ist. Andererseits würde aber auch die Lebensdauer von Spurenstoffen in der Stratosphäre bezüglich Rücktransport in die Troposphäre verkürzt.

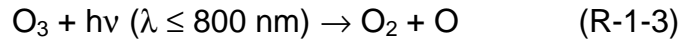
Die Erklärung der stratosphärischen Ozonschicht ist auf *Chapman* [1930] zurückzuführen. Er beschrieb im Jahre 1930 einen Zyklus, der durch die Spaltung molekularen Sauerstoffs im Bereich des Herzberg-Kontinuums im Wellenlängenbereich  $\leq 250$  nm eingeleitet wird. Die entstehenden Sauerstoffatome rekombinieren anschließend mit molekularem Sauerstoff zu Ozon:



Hierbei ist M ein Stoßpartner ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ), der durch Abtransport überschüssiger Energie für die Stabilisierung des gebildeten Ozonmoleküls sorgt. Der alleinige Ablauf dieser

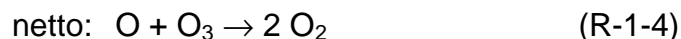


Reaktionen würde zu sehr hohen Ozonkonzentrationen führen; nur durch die gleichzeitigen Abreaktionen



wird das Ozon auf das Niveau eines Spurengases begrenzt.

Mit diesem einfachen Modell ergeben sich Ozonverteilungen, die in ihrer Form der Realität nahekommen, deren Gesamtsäulendichte aber die beobachtete Menge um einen Faktor 2 übersteigt. Die Ursache dafür liegt in der Tatsache begründet, daß der Chapman-Zyklus den Einfluß atmosphärischer Spurenstoffe nicht berücksichtigt. Katalytische Ozonabbaureaktionen, die auf diese Spurenstoffe zurückzuführen sind, sorgen dafür, daß die Ozonkonzentration in der Stratosphäre geringer ausfällt als nach dem Chapman-Mechanismus berechnet wurde. Die katalytischen Prozesse verlaufen derart, daß ein Katalysator X zunächst mit Ozon unter Bildung von XO und  $\text{O}_2$  reagiert. XO reagiert anschließend mit einem Sauerstoffatom zu X und  $\text{O}_2$ :



Die erste Spurenstoffklasse, für die diese Eigenschaft entdeckt wurde, war die  $\text{HO}_x$ -Gruppe [Bates *et al.*, 1950] ( $\text{X} = \text{OH}$ ). Sie ist auf die Anwesenheit von Wasser und Kohlenwasserstoffen wie Methan in der Stratosphäre zurückzuführen und somit rein biogenen Ursprungs. Singulett-Sauerstoffatome, die bei der Photolyse von Ozon unterhalb von 310 nm entstehen, reagieren mit diesen Verbindungen unter anderem zu OH-Radikalen, welche ihrerseits den oben aufgeführten katalytischen Zyklus einleiten können.

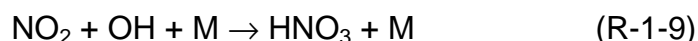
Im Zusammenhang mit der beginnenden Diskussion über den Einfluß von Überschallflugzeugen auf die Stratosphäre wurde Anfang der 70er Jahre die katalytische Wirkung der  $\text{NO}_x$ -Gruppe ( $\text{X} = \text{NO}$ ) entdeckt [Johnston, 1971; Crutzen, 1970].

Wenige Jahre später wurde die  $\text{ClO}_x$ -Gruppe erstmalig in diesem Zusammenhang diskutiert, zunächst unter dem Aspekt der Chlorinjektionen durch die Booster von Trägerraketen von Orbitalflugobjekten und dann im Hinblick auf die Wirkung der anthropogenen Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) [*Molina et al.*, 1974]. Aus diesen FCKW, die in der Troposphäre nahezu nicht abgebaut werden, entstehen in der Stratosphäre durch Photolyse Chlorradikale. Diese Chlorradikale leiten dann den  $\text{ClO}_x$ -Zyklus ein:



Die von den Halonen hervorgerufene Wirkung der  $\text{BrO}_x$ -Gruppe ( $\text{X} = \text{Br}$ ) wurde etwa zeitgleich vermutet.

Unter Berücksichtigung all dieser katalytischen Ozonabbauzyklen lassen sich Ozonmischungsverhältnisse berechnen, die den tatsächlichen Meßwerten nahezu entsprechen. Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß die verschiedenen Ozonabbauzyklen miteinander gekoppelt sind. Die verstärkte Emission eines bestimmten Katalysators muß deshalb nicht zwangsläufig zu einer entsprechenden Abnahme der Ozonkonzentration führen. So kann zum Beispiel durch die Reaktion zweier Katalysatoren miteinander (ggf. unter Beteiligung eines Stoßpartners M) eine inaktive Senkensenstanz gebildet werden. Beispiele dafür sind:

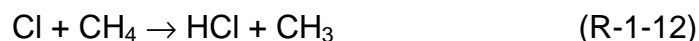


Die gebildeten Reservoirsubstanzen ( $\text{ClONO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HCl}$ ) können durch Photolyse oder durch Reaktion mit Radikalen selbst wieder in Radikale überführt werden, sie können jedoch auch durch Transportprozesse in die Troposphäre gelangen und dort aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit ausgerechnet werden [*Fabian*, 1992].

Die drastischste Veränderung in der stratosphärischen Ozonschicht ist sicherlich das antarktische Ozonloch, auf das als erster der Japaner *Chubachi* während des Ozonsymposiums 1984 hinwies. Da seine Ergebnisse jedoch offensichtlich für Fehl-

messungen gehalten wurden, blieben sie weitgehend unbeachtet. So blieb es den Wissenschaftlern *Farman*, *Gardiner* und *Shanklin* vom British Antarctic Survey vorbehalten, im Jahre 1985 als Entdecker des Ozonlochs bekannt zu werden [*Farman et al.*, 1985]. Sie veröffentlichten eine Meßreihe der Antarktisstation Halley Bay, die im Oktober 1984 eine Ozonreduktion von fast 40 % im Vergleich zu den Ozonkonzentrationen, die in den 60er Jahren gemessen wurden, aufzeigt. Untersuchungen wiesen im Laufe der Jahre auf eine sich ausbildende Antikorrelation zwischen  $O_3$ - und  $ClO$ -Konzentrationen hin [*Zellner*, 1999]. Allerdings konnte ein so extremer Ozonabbau nicht einzig durch den oben genannten  $ClO_x$ -Zyklus erklärt werden, da die Konzentration der aus den Reaktionen (R-1-1) und (R-1-3) photolytisch gebildeten Sauerstoffatome, die für Reaktion (R-1-8) des  $ClO_x$ -Zyklus benötigt werden, im nur schwachen Licht der antarktischen Frühjahrs-sonne zu gering ist. Ferner findet sich das Ozonloch in Höhen von 10 - 25 km, während der Ozonabbau über den  $ClO_x$ -Zyklus erst oberhalb von 30 km besondere Bedeutung erlangt. Tatsächlich ist die Ursache des antarktischen Ozonlochs in einer Kombination aus meteorologischen und chemischen Aspekten zu suchen.

Während der antarktischen Polarnacht wird in 10 - 25 km Höhe ein Großteil des  $ClO$  über Reaktion (R-1-10) in die Reservoirsubstanz Chlornitrat ( $ClONO_2$ ) überführt, während der überwiegende Teil der Chlorradikale über Reaktionen wie



zu ebenfalls inaktivem Chlorwasserstoff umgesetzt wird. Zur Erklärung des enormen Ozonverlustes im antarktischen Frühjahr (September bis Dezember) bedarf es nun noch einer meteorologischen Besonderheit. In der Dunkelheit des antarktischen Winters (Juni bis September) bildet sich über dem Südpol ein stabiler symmetrischer Wirbel aus. Dieser sogenannte Vortex verhindert eine Durchmischung der antarktischen Luft mit Luftmassen aus anderen Breiten, so daß die Temperatur innerhalb des Vortex auf unter  $-80^\circ C$  sinken kann. Ein entscheidender begleitender Effekt, der mit der Temperaturabnahme verbunden ist, ist die Ausbildung von polaren stratosphärischen Wolken (PSCs). An diesen PSCs kommt es zu heterogenen Oberflächenreaktionen, die sich deutlich von den oben aufgeführten

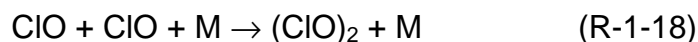
photochemischen Gasphasenreaktionen unterscheiden. Das in (R-1-10) gebildete Chlornitrat wird an der Oberfläche der PSCs wie folgt umgesetzt [Prather, 1992]:



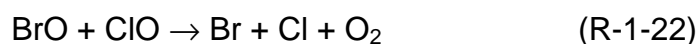
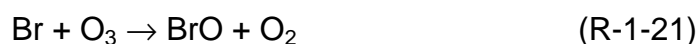
Die gebildete Salpetersäure bleibt in der festen oder flüssigen Phase zurück, die Stickstoffkomponenten werden somit aus der Gasphase entfernt. Die Chlorverbindungen hingegen gelangen in die Gasphase. Dort werden sie zu Beginn des antarktischen Frühjahrs durch die eintretende Sonnenstrahlung photolysiert:



Die gebildeten Chlorradikale zerstören nun nach Reaktion (R-1-7) einen Teil des Ozons. Die ClO-Konzentration steigt in dieser Zeit nahezu auf das Hundertfache des normalen globalen Mittelwertes. Der eigentliche Ozonabbau kann aber über die konventionelle ClO<sub>x</sub>-Kette nicht geleistet werden, da praktisch keine Sauerstoffatome vorhanden sind, die über die Reaktion (R-1-8) die Cl-Atome zurückbilden und den Katalysatorzyklus schließen. Die Rückbildung des ClO zu Cl kann bei derart hohen ClO-Konzentrationen über die Dimerisierung des ClO erfolgen:



Weitere Möglichkeiten, Cl-Radikale zurückzubilden, sind die Reaktionen



und die Reaktionsfolge



Das antarktische Ozonloch ist zwar die einschneidendste Veränderung in der stratosphärischen Ozonschicht, mittlerweile wurde jedoch auch eine Ozonreduktion in der arktischen Stratosphäre und sogar in den gemäßigten Breiten und in den Tropen nachgewiesen.

Die Beobachtung eines substantiellen Ozonabbaus in der unteren Stratosphäre sowohl in den mittleren Breiten als auch in den Tropen [McCormick *et al.*, 1992; World Meteorological Organization, 1992] ist alleine durch die lokale Chlor- und Bromchemie nicht zu erklären. Aus diesem Grund wurde von Solomon *et al.* [1994] erstmals die Möglichkeit der zusätzlichen Relevanz der Iodchemie aufgegriffen und diskutiert.

FCKW und Halone weisen atmosphärische Lebensdauern von mehreren Jahrzehnten auf. Organische Iodverbindungen hingegen sind aufgrund der schwächeren C-I-Bindung bereits in der Troposphäre photochemisch aktiv, was zu einer schnellen Freisetzung von aktivem Iod aus den Quellgasen und den Reservoirverbindungen führt und somit die Lebensdauern dieser Verbindungen auf nur wenige Tage bis Wochen begrenzt. Bedingt durch diese Tatsache wurde bisher angenommen, daß ein signifikanter Transport von organischen Iodverbindungen bis in die Stratosphäre ausgeschlossen werden kann. Allerdings zeigen Forschungsergebnisse, daß konvektive Transportprozesse am Äquator wasserunlösliche Verbindungen sehr schnell von der unteren Troposphäre in die obere Troposphäre und sogar bis in die untere Stratosphäre transportieren können [Gidel, 1983; Chatfield *et al.*, 1984; Pickering *et al.*, 1992; Kritz *et al.*, 1993; Danielsen, 1993]. So zeigt eine dynamische Analyse von Pickering *et al.* [1992], daß ein solcher Transport innerhalb weniger Stunden erfolgt, speziell in tropischen Gebieten. Tatsächlich zeigen Messungen von kurzlebigen Gasen wie  $\text{NO}_x$  und sogar Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffen häufig

invertierte Konzentrationsprofile, wobei die Mischungsverhältnisse nahe der Tropopause dem Wert in Bodennähe gleichen, während in der mittleren Troposphäre ein lokales Minimum auftritt [*Ehhalt et al.*, 1992; *Rudolph et al.*, 1992]. Ein Vergleich von  $\text{NO}_x$  mit iodierten Verbindungen ist interessant, da  $\text{NO}_x$  und iodierte Verbindungen in etwa gleiche Lebensdauern aufweisen. Für Iodverbindungen lassen sich demnach qualitativ ähnliche Höhenprofile vermuten wie für  $\text{NO}_x$ , aus denen regional nicht zu vernachlässigende Mischungsverhältnisse resultieren.

Hauptquellen für organische Iodverbindungen in der Atmosphäre sind die Ozeane, wobei verschiedene Typen von Makroalgen und Phytoplankton in der Lage sind, diese Verbindungen als Folge ihres Stoffwechsels zu produzieren [*Chameides et al.*, 1980; *Tokarczyk et al.*, 1994; *Klick et al.*, 1992; *Moore et al.*, 1994]. Iodorganische Verbindungen wie  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{ClI}$  und  $\text{CH}_2\text{BrI}$  konnten in den letzten Jahren eindeutig nachgewiesen und quantifiziert werden [*Schall et al.*, 1993; *Yokouchi et al.*, 1997; *Reifenhäuser et al.*, 1992; *Carpenter et al.*, 1999].

Durch Beobachtungen von *Liss et al.* [1974], *Singh et al.* [1983] und *Rasmussen et al.* [1982] wurde die globale ozeanische Quellstärke von Iod alleine aus dem Methyljodid auf Werte zwischen 0,3 bis zu 3 Tg/a abgeschätzt. Die globale jährliche Emission der Halone wurde hingegen von *McCulloch* [1992] auf weniger als 0,02 Tg/a für die späten 80er Jahre, der Zeitraum mit der höchsten Produktionsrate, abgeschätzt.

Die Relevanz der Iodchemie für die untere Stratosphäre ergibt sich somit zwangsläufig aus dem Eintrag von organischen Iodverbindungen aus der Troposphäre. Dieser Beitrag kann durch eine Erhöhung der Ozeantemperatur, die mit einer erhöhten Bioaktivität einher geht, weiter gesteigert werden.

Zusätzlich zu dem biogenen Eintrag organischer Iodverbindungen in die Atmosphäre muß ein anthropogener Anteil durch die Verbrennung von Biomasse berücksichtigt werden [*Andreae et al.*, 1996]. Die Verbrennung von Biomasse ist eine entscheidende Quelle für Methylchlorid und Methylbromid [*Crutzen et al.*, 1985; *Mano et al.*, 1994]. Da das natürliche Vorkommen von Iod im Pflanzenmaterial

vergleichbar oder größer ist als das entsprechende Vorkommen von Brom [Bowen, 1979], erscheint es als wahrscheinlich, daß Methyljodid ebenfalls auf diese Weise in die Atmosphäre freigesetzt wird. Andere Verbindungen wie Chloriodmethan und Bromiodmethan könnten ebenfalls emittiert werden.

*Mano et al.* [1994] schätzten den globalen Eintrag von Methylbromid durch die Verbrennung von Biomasse auf 0,01-0,05 Tg/a ab. Ein vergleichbarer Eintrag von Methyljodid erscheint durchaus wahrscheinlich. Allerdings wäre dann dieser Wert, verglichen mit dem biogenen Eintrag, zu vernachlässigen. Allerdings muß an dieser Stelle berücksichtigt werden, daß die Regionen der Verbrennung von Biomasse in den Tropen lokalisiert sind. Durch die dort herrschenden klimatischen Bedingungen können diese Verbindungen nun sehr effektiv durch konvektive Prozesse in größere Höhen der Atmosphäre gelangen, bevor es zu einem Durchmischen dieser Verbindungen mit umgebenden Luftmassen kommt.

*Davis et al.* [1996] berichten von einem Eintrag von Methyljodid in die untere tropische Stratosphäre im Bereich zwischen 0,5-0,66 ppt. Hierbei bleiben allerdings die Einträge der anderen organischen Iodverbindungen unberücksichtigt.

In der Stratosphäre werden diese Iod-Verbindungen sehr effektiv photolysiert und setzen I-Atome frei, die dann in einer schnellen Reaktion mit Ozon IO-Radikale bilden. Diese IO-Radikale können dann in katalytischen Zyklen ganz analog wie die zuvor beschriebenen zu einem Ozonabbau führen. Im Vergleich zur ClO- und BrO-Chemie ist die IO-Chemie noch effizienter, da hier die Reservoirverbindungen photochemisch sehr instabil sind. Rechnungen von *Solomon et al.* [1994] haben weiterhin gezeigt, daß unterhalb von 20 km 1 ppt IO-Radikale mehr Ozon zerstören können als 3 ppb ClO. Damit ist davon auszugehen, daß der Beitrag der ClO/XO-Kopplung (X: Br, I) zum ClO-induzierten Ozonabbau nicht vernachlässigt werden kann.

Die folgende Abbildung zeigt schematisch den Einfluß der I/IO-Chemie auf die Ozonschicht in der unteren Stratosphäre.

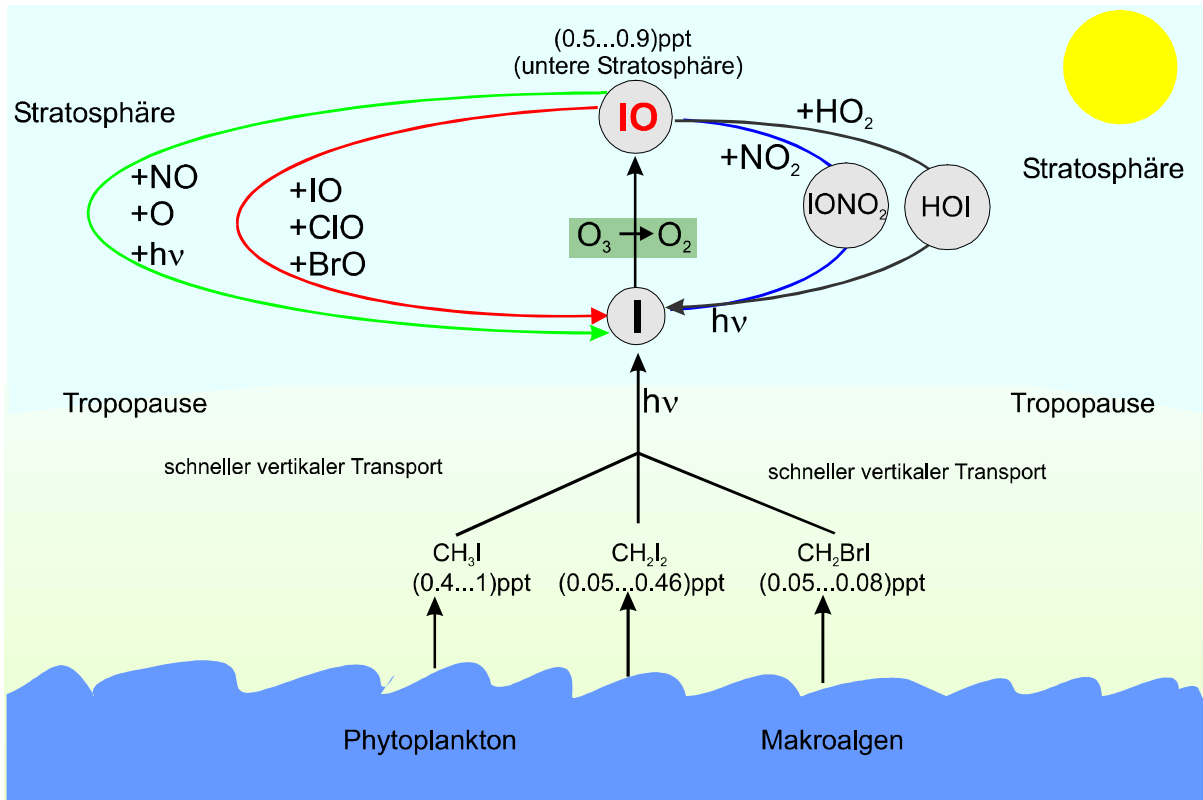


Abbildung 1.1: Katalytische Ozonabbauzyklen der I/O-Chemie in der unteren Stratosphäre

Kürzlich gelang erstmals in Feldmessungen die direkte Beobachtung von IO-Radikalen in der Stratosphäre. *Wittrock et al.* [2000] berichten in ihrer Arbeit von Mischungsverhältnissen des IO-Radikals im Bereich zwischen 0,65 und 0,8 ppt in der Stratosphäre über Spitzbergen. *Bösch et al.* [2001] konnten IO-Radikale innerhalb der unteren Stratosphäre (< 20 km) in Mischungsverhältnissen zwischen 0,45 und 0,8 ppt nachweisen.

Die vorliegende Arbeit soll dazu beitragen, neben der spektroskopischen Charakterisierung des IO-Radikals zusätzlich den bisher nur recht geringen Datensatz kinetischer Parameter stratosphärenrelevanter Reaktionen von IO-Radikalen zu erweitern. Um diese Zielsetzung zu erreichen, wurde zwei unterschiedliche experimentelle Aufbauten herangezogen.

Für die Bestimmung des IO-Absorptionsspektrums, aus dem letztlich Aussagen über das photochemische Verhalten des IO-Radikals in der Atmosphäre gewonnen



werden können, und zur Bestimmung der IO-Selbstreaktion kam eine Versuchsanordnung zum Einsatz, die aus einer Kombination von Excimer-Laser-Photolyse und gatebarer UV-VIS-Anordnung bestand.

Neben der Absorption ließ sich das IO-Radikal auch mit Hilfe der Laser-Induzierten Fluoreszenz nachweisen. Gestartet wird die Reaktion durch die Photolyse geeigneter Radikalvorläufersubstanzen mittels Excimerlaserstrahlung, die zeitliche Entwicklung des zu untersuchenden Radikals in Gegenwart eines Reaktanten wurde mit Hilfe der Laser-Induzierten Fluoreszenz erzielt. Mit Hilfe dieses Nachweisverfahrens ließen sich IO-Konzentrationen bis zu einigen  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  nachweisen, wodurch die Untersuchung der Kinetik schneller Elementarreaktionen ermöglicht wird.

## 2 Apparative Aufbauten

### 2.1 Zusammenfassende Übersicht

Die Untersuchung der Reaktionen von IO-Radikalen mit atmosphärenchemisch relevanten Spurenstoffen auf der Grundlage spektroskopischer Methoden schließt sowohl die Anwendung der Absorptionsspektroskopie als auch die der Laser-Induzierten Fluoreszenz (LIF) ein. Abhängig von der zu untersuchenden Reaktion hat jede der beiden genannten Methoden ihre Vorteile, bzw. schließt die andere Untersuchungsmethode aus.

Will man die Selbstreaktion des IO-Radikals untersuchen, so ist eine Konzentrationsbestimmung unumgänglich, sofern die Reaktion unter Bedingungen zweiter Ordnung untersucht werden soll. Die mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie erhaltenen Daten erlauben eine Konzentrationsbestimmung auf der Grundlage des Lambert-Beer'schen Gesetzes. Somit kann bei gemessener Absorption, bekanntem Absorptionsquerschnitt und vorher bestimmter optischer Weglänge direkt auf die Konzentration der interessierenden Spezies zurückgeschlossen werden. Werden diese Messungen zudem zeitaufgelöst durchgeführt, so erlaubt diese Untersuchungsmethode die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung. Als Analyselichtquelle kommen, je nach gewünschtem Spektralbereich, unterschiedliche Lichtquellen zum Einsatz.

Will man Untersuchungen im UV-Bereich durchführen, so bedient man sich häufig einer Deuteriumlampe, die Licht im Wellenlängenbereich von 200 bis 360 nm emittiert. Oberhalb von 360 nm treten Strukturen im Spektrum der D<sub>2</sub>-Lampe auf; aus diesem Grund und aufgrund der Tatsache, daß die Lichtintensität der D<sub>2</sub>-Lampe im sichtbaren Spektralbereich deutlich abnimmt, greift man für Untersuchungen im sichtbaren Spektralbereich auf Xe-Hochdrucklampen zurück. Als Detektionseinheit haben sich in der Vergangenheit Gitterspektrometer mit nachgeschaltetem Photomultiplier bewährt. Seit etwa zehn Jahren sind jedoch CCD-Kameras (charged

coupled device) erhältlich, die es erlauben, das durch das Spektrometer dispergierte Licht als Ganzes simultan zu registrieren.

Anders als bei der Absorptionsspektroskopie, bei der das Verhältnis von durchstrahlter zu eingestrahlter Lichtintensität bestimmt wird, wird bei der Laser-Induzierten Fluoreszenz die Emission von Licht registriert. Als Detektionseinheit kommen hierbei in der Regel Photomultiplier mit extrem hoher Empfindlichkeit und kleinem Rauschniveau zum Einsatz. Durch den Einsatz von monochromatischen Lichtquellen, die Licht mit hoher Intensität ausstrahlen können (Excimer-Laser-gepumpte Farbstofflaser), wird die Empfindlichkeit weiter gesteigert. Auf diese Weise lassen sich ausreichend viele Moleküle anregen und sehr empfindlich nachweisen. Nachteilig bei dieser Untersuchungsmethode ist allerdings die Beschränkung auf einen reduzierten Druckbereich, da bei hohen Drücken die Fluoreszenzstrahlung aufgrund starker Stoßdesaktivierung zu schwach wird oder gänzlich gelöscht wird. Ein weiterer Nachteil der LIF-Methode liegt darin, daß nur relative Konzentrationen bestimmt werden können.

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Komponenten sowohl der UV-VIS- als auch der LIF-Apparatur erläutert und jeweils eine schematische Abbildung der jeweiligen Versuchsanordnung präsentiert.

## **2.2 Experimenteller Aufbau der UV-VIS-Apparatur**

### **2.2.1 Zusammenfassende Übersicht**

Die CCD-Kamera ermöglicht eine schnelle Aufnahme von UV-Spektren. Anders als die sonst üblichen Photodioden-Array-Detektoren handelt es sich bei einer CCD-Kamera um ein zweidimensionales Array. Dieses Array bezeichnet man als charged coupled device (CCD), das das auffallende Licht in einen Photostrom konvertiert, der dann elektronisch weiterverarbeitet werden kann. Mit Hilfe eines CCD-Detektorsystems können auch UV-Spektren geringer Intensität aufgenommen werden. Zusätzlich ermöglicht das Pixel-Array als zweidimensionale Matrix im Gegensatz zu

eindimensionalen Diodenzeilen die Aufnahme zweier unabhängiger Lichtsignale. Der mit dieser Option resultierende Vorteil liegt darin, daß bei einer Messung gleichzeitig ein Absorptionsspektrum und ein Referenzspektrum aufgenommen werden kann, so daß auf diese Weise Schwankungen der Lichtintensität berücksichtigt werden. Bei der in dieser Arbeit verwendeten CCD-Kamera war der Chip horizontal in zwei Bereiche geteilt, wobei im oberen Teil das Absorptionssignal und im unteren Teil das jeweilige Referenzsignal gleichzeitig detektiert wurden.

Die Messungen erfolgten mit einer kontinuierlich betriebenen Lichtquelle, deren Licht mittels zweier Quarzfasern an die Detektionseinheit übertragen wurde. Die Verwendung von Lichtleitfasern zur Signalübertragung verringert zwar die Intensität, ist jedoch die geometrisch bestmögliche Einkopplungsmethode für zwei Lichtstrahlen in ein solches Detektorsystem. Die Abbildung 2.1 zeigt ein Blockschaltbild der verwendeten UV-VIS-Apparatur.

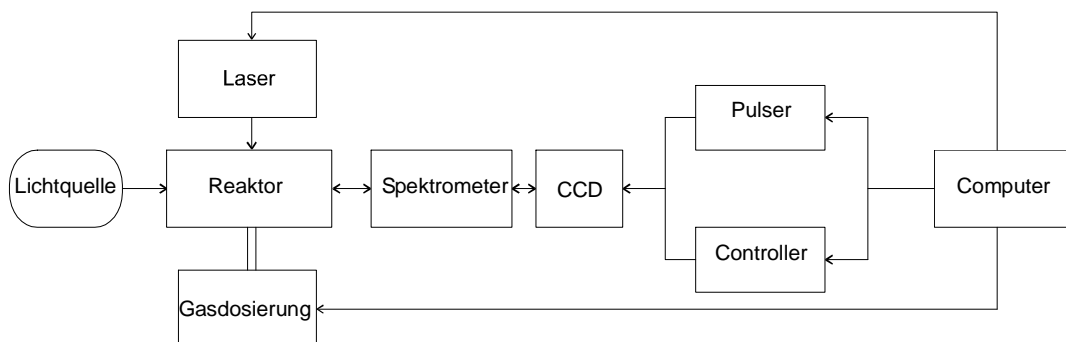


Abbildung 2.1: Blockschaltbild des experimentellen Aufbaus

#### 2.2.1.1 CCD-Detektor

Für die Untersuchung der in Kapitel 4 und 5 beschriebenen Messungen zur Bestimmung des IO-Absorptionsspektrums und zur Bestimmung kinetischer Daten der IO-Selbstreaktion kam eine CCD-Kamera der Firma Princeton Instruments, Modell 1024-E2, zum Einsatz. Mit Hilfe dieser Kamera ist der spektral nutzbare Wellenlängenbereich von 180 bis 900 nm abgedeckt. Das auf den CCD-Chip auftreffende Signal wird durch eine direkt fiber-gekoppelte Vielkanal-Elektrode

(microchannel plate, MCP) von 18 mm Durchmesser mit einer S20-Photokathode verstärkt. Danach wird das Signal auf das eigentliche CCD-Array (1024 × 256 Pixel), das aus einem Gitter aus Metall-Oxid-Silicium besteht, in ein Silicon Substrat gegeben. Durch Verwendung der MCP wird die Anzahl der zur Verfügung stehenden Bildelemente allerdings auf 655 × 256 Pixel reduziert, wobei die Matrix in einzelne, voneinander unabhängige Bereiche eingeteilt werden kann und nicht komplett ausgeleuchtet werden muß.

Die Komponenten des verwendeten „gate“-baren Detektors sind in Abbildung 2.2 dargestellt.

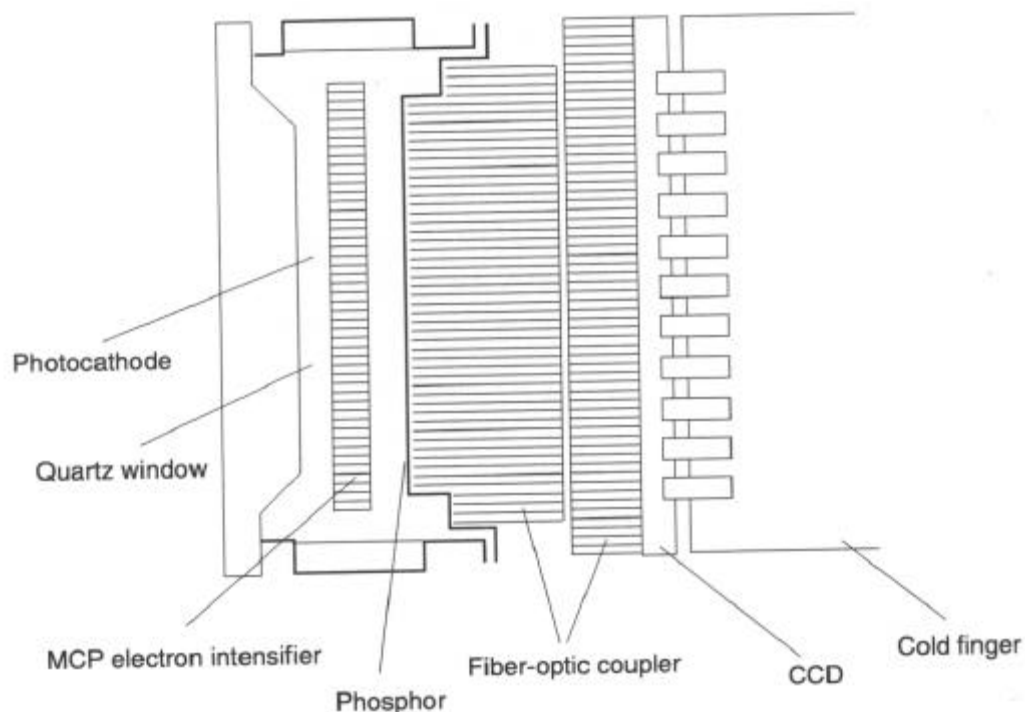


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer CCD-Kamera (*Princeton Instruments Inc.*, 1994)

Der MCP ist aus mehr als  $10^6$  individuellen Miniatur-Elektronenmultipliern mit jeweils guter räumlicher Input-zu-Output Genauigkeit zusammengesetzt. Bei 700 nm beträgt die Quanteneffizienz der CCD-Kamera etwa 60%. Allerdings nimmt diese hohe Effizienz mit geringer werdender Wellenlänge ab. Unterhalb von 400 nm können nur mit Hilfe einer Phosphorschicht, die auf der CCD-Matrix aufgebracht ist und im sichtbaren Bereich fluoresziert, verwertbare Signale erhalten werden. Durch diese Anordnung wird die Effizienz des CCD-Chips entschieden verbessert; sie beträgt im

Bereich von 180 - 400 nm ca. 20%. Mit einer durchschnittlichen Dicke von 0,3  $\mu\text{m}$  ist die Phosphorschicht im Vergleich zur Pixelgröße von ca. 22,5  $\mu\text{m}$  allerdings extrem dünn.

Ein Problem, das sowohl bei einem Diodenarray als auch bei einer CCD-Kamera auftritt, ist die Produktion eines unerwünschten Dunkel- oder Hintergrundstroms. Darunter versteht man eine thermisch induzierte Ansammlung von Ladungen auf der Detektionseinheit. Um dieses Problem so weit wie möglich zu minimieren, so daß auch bei geringen Signalintensitäten ein gutes S/N-Verhältnis gewährleistet ist, muß der Dunkelstrom so klein wie möglich gehalten werden. Dies wird dadurch realisiert, daß der gesamte CCD-Aufbau mittels eines Peltier-Elements gekühlt wird. Dabei sitzt der CCD-Chip auf einem Kühlfinger, welcher seinerseits auf dem Peltier-Element positioniert ist. Die Temperatur wird durch einen Thermalsensor, der am Kühlblock angebracht ist, kontrolliert. Mit Hilfe dieser Anordnung kann die Kühltemperatur innerhalb von  $\pm 0,05\text{K}$  konstant gehalten werden. Bei den mit der CCD-Kamera durchgeführten Experimenten lag die typische Arbeitstemperatur der Kamera bei 265 K. Eine Evakuierung der Kamera kann nicht durchgeführt werden, da es ansonsten zu Hochspannungsüberschlägen kommen würde. Um eine mögliche Kondensation von Wasserdampf zu unterbinden, wird der CCD-Chip während des Betriebs zusätzlich ständig von getrocknetem Stickstoff umströmt. Die Abwärme des Peltier-Elements wird durch eine aktive Wasserkühlung abgeführt (C6, Fa. Lauda). Der Bildverstärker (Image Intensifier) dient sowohl zur Verstärkung als auch zur Gatefunktion. Im „continuous wave“ (cw)-Operationsmodus wird das Potential der Photokathode etwa 200 V negativer gehalten als das am MCP-Eingang. Im „gated“-Modus ist es jedoch etwa 20 - 40 V positiver, so daß das Photoelektronenbild die MCP nicht erreichen kann. Der Pulsgenerator erzeugt über ein BNC-Kabel zu einer festgelegten Zeit einen Puls von ca. 200 V Amplitude. Für die Dauer des Pulses ist das Photokathodenpotential somit negativer als das der MCP, und dementsprechend wird ein Photoelektronenbild oder -spektrum an die MCP übertragen und dort verstärkt. Das MCP-verstärkte Elektronenbild oder -spektrum wird dort auf dem Phosphor abgebildet, wo es in ein Photonenbild oder -spektrum konvertiert wird. Dieses Signal wird von den verschiedenen Pixeln der CCD-Matrix detektiert und dort gespeichert. Der MCP ist so bis ca. 5 ns „gate“bar.

Die Verstärkung des CCD-Detektor-Signals kann durch die Anpassung der Spannung über die MCP, bzw. MCP-Output und Phosphor am sog. Gain-Intensifier variiert werden. Der Verstärkungsfaktor ist für die Experimente unerheblich, sofern alle Messungen bei gleicher Stellung durchgeführt werden.

In Tabelle 2.1 sind die weiteren Eigenschaften der CCD-Kamera aufgeführt.

Tabelle . 2.1: Spezifikationen der CCD-Kamera (*Princeton Instruments Inc.*, 1994)

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| Gate-Breite                    | 6 ns bis zu 2-3 ms   |
| Gate On/Off-Verhältnis         | $> 5 \times 10^6 : 1$  |
| Variable Verstärkereinstellung | typ. 50 counts/Photoelektron   |
| Räumliche Auflösung            | $< 4$ Pixel bei FWHM der Spektrallinie   |
| Geometrische Verzerrung        | $< 1$ Pixel  |
| Einheitlichkeit des Response   | typ. 5-10%, abhängig vom Bining  |
| Ausleserauschen                | 1 count im Gatemodus   |
| Spektralbereich                | 180-800 nm   |
| Sensitivität                   | variabel von $\leq 1$ bis $\geq 100$ counts/Elektron                                 |
| Dunkelstrom bei 230K           | $\leq 20$ Elektronen (1 count/Pixel/Sekunde)   |
| Linearität des Response        | besser als 1 % für die oberen 95 % des Meßbereichs, nicht-linear für die unteren 5 % |
| Shutteröffnungszeit            | 10 ms  |
| Shutteröffnung im cw-Modus     | 1,5 ms   |
| Shutterverschußzeit            | 10 ms  |
| Shutterschließung im cw-Modus  | 1,5 ms   |

Der verwendete Controller ST-138 der Firma Princeton Instruments hat eine Ausle-  
serate von 150 kHz bei einer Auflösung von 16 Bits. Der Akkumulationsspeicher  
beträgt 1 bis 1.2 counts RMS bei Standardsystemen.

## 2.2.1.2 Gitterspektrometer

Das verwendete Gitterspektrometer (SpektraPro-500, Fa. Acton Research Company) ist der CCD-Kamera als dispersives Element vorgeschaltet. Dabei ist der Gitterspektrograph in Czerny-Turner-Optik ausgelegt. Der SP500 ist ein computerkompatibler f/6.9 Monochromator mit einer Brennweite von  $f = 500$  mm. Die drei auf einem speziellen Halter befestigten Gitter können mittels eines computergesteuerten Schrittmotors gedreht werden. Diese Steuerung ermöglicht neben der Ansteuerung verschiedener Wellenlängenbereiche auf einem Gitter zusätzlich einen Wechsel der Gitter. Das erfordert jedoch eine Kalibrierung des Schrittmotors, die im Vorfeld durchgeführt werden muß. Für die Kalibrierung eignet sich eine Quecksilber-Pen-Ray-Lampe, da bei dessen Emissionsspektrum nicht nur die genaue Wellenlänge, sondern auch die relativen Intensitäten sehr genau bekannt sind. Ein LCD-Display der Kontrolleinheit ermöglicht das Ablesen des aktuell angesteuerten Gitters sowie dessen Wellenlänge und die Scangeschwindigkeit. Die Größe der Gitter beträgt  $68 \times 68$  mm. Die Ansteuerung der Gitter erfolgt durch ein sogenanntes Direct Digital Scanning (DDS)-System, welches Gitterrotationen bis zu 65 Grad und somit den maximalen Scanbereich für jedes installierte Gitter ermöglicht.

In Tabelle 2.2 sind die Spezifikationen aller drei zur Verfügung stehenden Gitter der Spektrometerkammer aufgeführt.

Tabelle 2.2: Charakteristika der in der Spektrometerkammer zur Verfügung stehenden Gitter (Acton Research Corporation, 1994)

| Gitternummer | Linienanzahl | Maximale<br>Wellenlänge | Blaze<br>Wellenlänge | Max. Bereich |
|--------------|--------------|-------------------------|----------------------|--------------|
|              | [Linien/mm]  | [nm]                    | [nm]                 | [nm]         |
| 1            | 3600         | 465                     | 240                  | 10           |
| 2            | 1200         | 1400                    | holographisch        | 30           |
| 3            | 300          | 5600                    | 300                  | 110          |



Für die kinetischen Untersuchungen wurde hauptsächlich das Gitter 2 benutzt, dessen Eigenschaften in Tabelle 2.3 aufgeführt sind.

Tabelle 2.3: Charakteristika des 1200 Linien/mm-Gitters (Acton Research Corporation, 1994)

|                               |  |
|-------------------------------|--|
| Auflösung (bei 435 nm)        | 0,05 nm<br>(bei 10 $\mu\text{m}$ $\times$ 4 mm Eintrittsspalt) |
| Reziproke lineare Dispersion  | 1,67 nm/mm   |
| Wellenlängenbereich           | 185 - 1400 nm  |
| Erfasster Wellenlängenbereich | 27,3 nm  |
| Wellenlängengenauigkeit       | $\pm 0,02$ nm/500 nm   |
| Reproduzierbarkeit            | $\pm 0,05$ nm  |

Da in der Spektrometerkammer keine wärmeerzeugende Elektronik und auch keine elektrischen Motoren vorhanden sind, kann eine thermische Drift ausgeschlossen werden. Die Eintrittsspaltöffnung für das Analysen- und Referenzlicht kann durch eine extern montierte Mikrometerschraube verändert werden, wobei die minimale Spaltbreite 10  $\mu\text{m}$  beträgt. Am Austritt des Spektrographen ist die CCD-Kamera sowohl horizontal als auch vertikal verschiebbar angeflanscht. Über eine RS232-Schittstelle (9600 Baud, 8 Datenbits, 1 Start- und 1 Stopbit ohne Parität) ist die Spektrometerkammer mit dem das Experiment kontrollierenden Computer verbunden.

#### 2.2.1.3 Steuerung und Meßwerterfassung

Ein Personalcomputer (AT 486/66 MHz) steuert über die mitgelieferte Software (Winspec, Version 1.3, Entwicklerversion) das gesamte System. Mittels verschiedener Makros erfolgt die Steuerung der einzelnen Komponenten. Das Makro „SP 500“ dient zur Ansteuerung des Monochromators, so daß jede Wellenlänge mit der maximal möglichen Scangeschwindigkeit angefahren werden kann. Ein program-

mierbarer Pulsgenerator (PG-200, Fa. Princeton Instruments Inc.) ermöglicht die Durchführung von zeitaufgelösten Messungen. Die gewünschten Einstellungen werden mit Hilfe eines Makros über eine RS232-Schnittstelle mit 1 Startbit, 8 Datenbits, 1 Stopbit, ohne Parität mit 9600 Baud an den Pulsgenerator übertragen. Ein BNC-Kabel mit 50  $\Omega$  Impedanz überträgt das HV-Gatesignal. Die Triggerung der CCD-Kamera kann wahlweise im Gate- oder im Shuttermodus erfolgen. Arbeitet man im Shuttermodus, so muß eine Kompensationszeit von 5 bis 10 ms zum Öffnen und Schließen des Shutters berücksichtigt werden. Der Gatemodus ermöglicht hingegen sehr viel kürzere Gatebreiten und Anstiegszeiten ( $\geq 5$  ns).

In Abbildung 2.3 sind die für die Meßwerterfassung notwendigen Komponenten als Blockdiagramm schematisch aufgezeichnet.

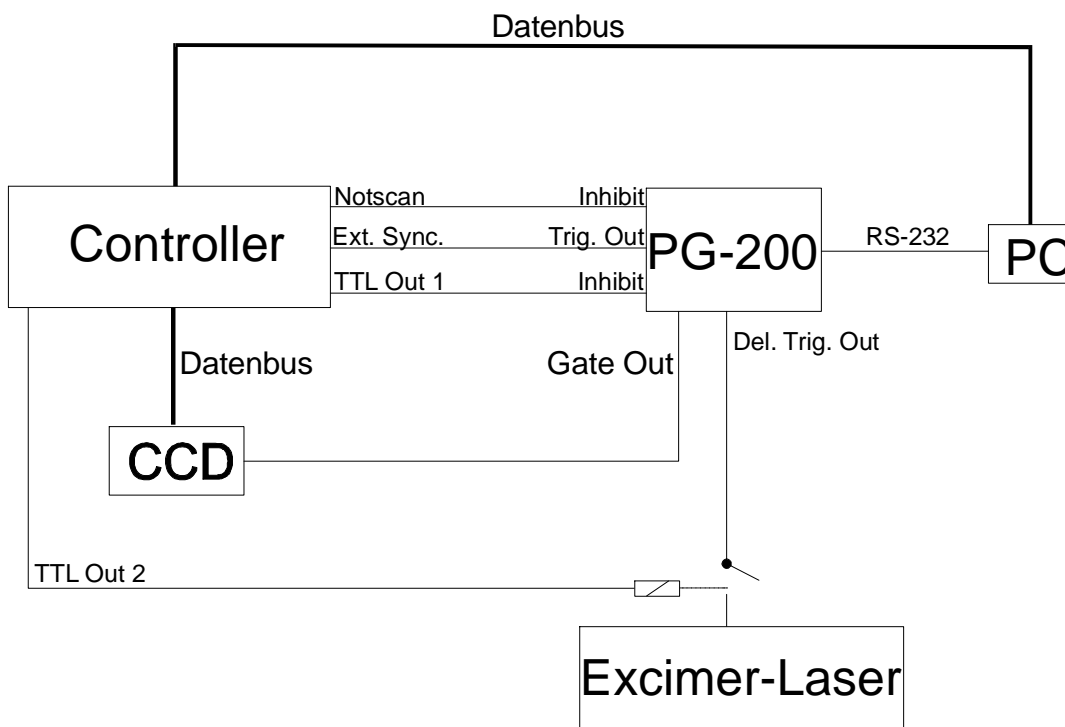


Abbildung 2.3: Blockdiagramm der Meßwerterfassung

Für die eigentlichen Messungen stehen ein asynchroner und ein synchroner Modus zur Verfügung. Im asynchronen Modus verarbeitet der Computer jedes erhaltene Spektrum sofort und gibt dieses auf den Bildschirm aus. Erst nach vollständiger

Ausgabe auf den Bildschirm kann ein weiteres Spektrum aufgenommen werden. Diese Arbeitsweise wird vor allem zur Optimierung des experimentellen Aufbaus verwendet. Der synchrone Modus ist vor allem für die Durchführung von zeitaufgelösten Messungen notwendig. Dabei erfolgt die Steuerung direkt über den Controller ohne weitere Einbeziehung des Computers. Somit sind Störungen durch noch laufende Rechnerprozesse ausgeschlossen. Vor der eigentlichen Messung wird der Dunkelstrom mit verdeckter Lichtquelle aufgenommen. Dazu müssen die gleichen Meßbedingungen herrschen wie bei der eigentlichen Messung, damit das erhaltene Spektrum von den eigentlichen Meßspektren subtrahiert werden kann. Bei allen durchgeführten Messungen wurden die Spektren über mindestens 500 Einzelspektren gemittelt, um zum einen eine bessere Reproduzierbarkeit zu erhalten und zum anderen, um das S/N-Verhältnis zu verbessern. Die Ausgabe der gewonnenen Meßdaten erfolgt auf den Bildschirm. Sowohl die Grafik als auch die Meßdaten werden auf den PC gespeichert.

Im sogenannten Continuous-Clean-Modus wird vor dem Auslösen des Laser-Trigger-Pulses die CCD-Matrix gelöscht. Daraus resultiert eine Verzögerung (Delay) von  $\Delta t_1$ . Erst danach wird der Laserpuls ausgelöst. Durch dieses Delay wird die Störung des Meßsignals durch den Excimer-Laser-Puls minimiert. Dieses Delay beträgt apparaturbedingt 50  $\mu\text{s}$ . Durch ein weiteres Delay  $\Delta t_2$  kann das Gate variabel gesetzt werden, so daß man zeitaufgelöste Spektren erhält. Dabei ist jedoch darauf zu achten, daß die Summe von  $\Delta t_1$  und  $\Delta t_2$  kleiner sein muß als die als „Exposure Time“ bezeichnete Zeitspanne zwischen der Auslösung des Extern Sync. Pulses und dem Umschalten des Notscan-Signals in den Auslesemodus (siehe Abbildung 2.4).

Der sogenannte FreeRun Modus, bei dem keinerlei Synchronisierung des Controllers zum Experiment erfolgt, findet vor allem bei cw-Messungen Verwendung. Dabei wird das Gate jedesmal geöffnet, sobald der Auslesevorgang abgeschlossen ist.

Da es sich bei dem verwendeten Spektrometer um ein Einkanalgerät handelt, müssen Referenz- und Absorptionsmessung nacheinander durchgeführt werden. Dabei wurde so vorgegangen, daß vor jeder Absorptionsmessung eine sogenannte „Leermessung“ aufgenommen wurde. Bei der Durchführung der Leermessung strömt lediglich Stickstoff durch die Meßzelle, so daß ein Lampenspektrum aufgenommen wurde und dieses Spektrum in Form einer Datei auf die Festplatte des Computers

abgelegt wurde. Dann wurde die eigentliche Messung gestartet und die erhaltenen Spektren ebenfalls als Datenfile auf den Rechner abgelegt. Von beiden Spektren wird jeweils der Dunkelstrom des CCD-Chips subtrahiert.

Abbildung 2.4 zeigt den zeitlichen Verlauf eines Experiments.

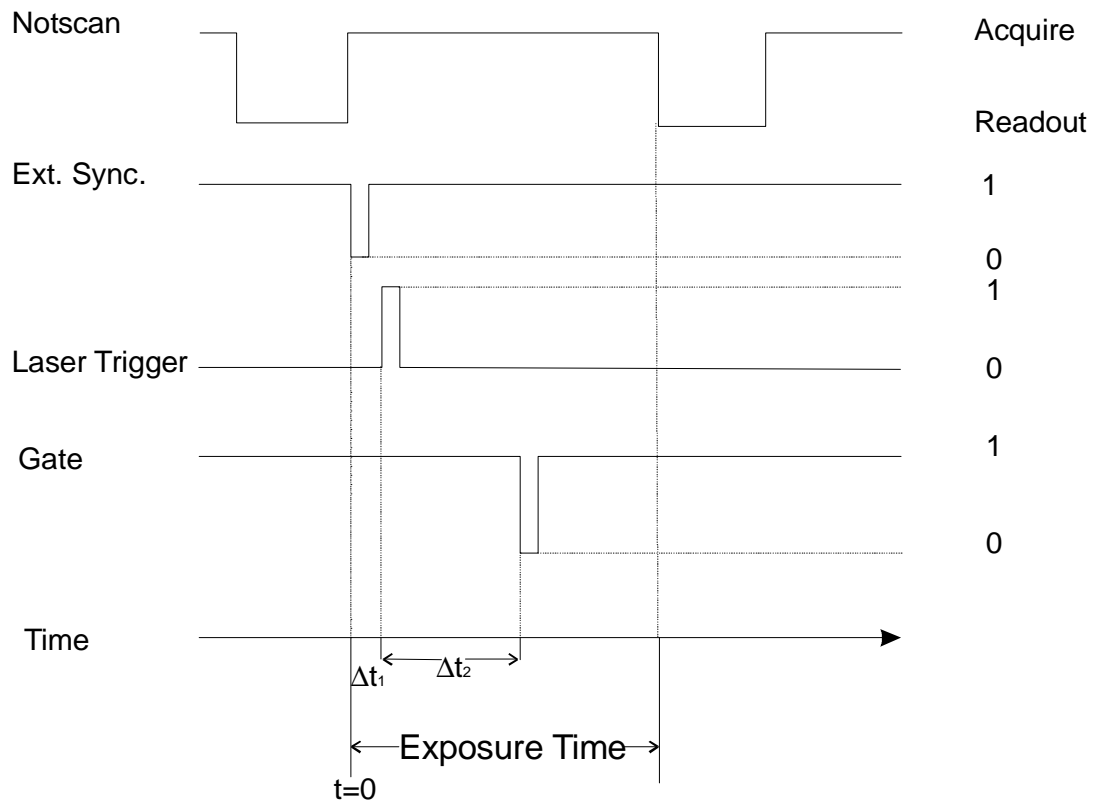


Abbildung 2.4: Pulsfolge zur Steuerung eines Experiments

#### 2.2.1.4 Absorptionszelle

Zentrales Element des experimentellen Aufbaus ist die Absorptionszelle mit einer Länge von 31 cm und einem Durchmesser von 2 cm. Die Absorptionszelle ist als kühlbarer Reaktor ausgelegt. Die Temperierung der Meßzelle erfolgt mittels eines Kryostaten (Fa. Haake, KT 90), wobei Temperaturen von 233 bis 303 K zugänglich waren. Als aktives Kühlmedium kam ein Siliconöl (Ultra-Therm XLT, Lauda GmbH) zum Einsatz. Dabei sind sowohl die Zelle als auch die Zu- und Ableitungen zum und

vom Kryostaten zur besseren thermischen Isolation mit Armaflex-Schaumgumi ummantelt. Um eine Kondensation von Wasserdampf auf den Ein- und Austrittsfenster der Absorptionszelle bei tiefen Temperaturen zu unterbinden, sind die Fenster mit zwei im Zelleninnendurchmesser durchbohrten Aluminiumscheiben versehen. Diese können über zwei Flanschheizungen erwärmt werden und verhindern so eine mögliche Kondensation von Wasserdampf. Zusätzlich zu den Flanschheizungen kann noch ein leichter Stickstoff-Strom auf die Fenster gegeben werden; dazu befindet sich in den Aluminiumscheiben noch eine zusätzliche Bohrung. Die beiden Enden der Zelle sind mit aufgeklebten Quarzplatten verschlossen.

#### 2.2.1.5 Lichtquelle und optischer Aufbau

Bei den Absorptionsmessungen kamen zwei unterschiedliche Lichtquellen, je nach gewünschtem Spektralbereich, zum Einsatz. Untersuchungen im UV-Bereich wurden mit einer wassergekühlten 150 W Deuteriumlampe (L1314, Fa. Hamamatsu), die Licht im Wellenlängenbereich von 200 bis 400 nm liefert, als Analysenlichtquelle durchgeführt. Die Fokussierung des Lichts der Deuteriumlampe erfolgt mit einer Spektrosillinse ( $f = 50 \text{ mm}$ ). Ein Teil der Strahlung wird mit Hilfe einer Spektrosilplatte abgegriffen und über eine weitere Spektrosillinse ( $f = 50 \text{ mm}$ ) auf eine Quarzfaser fokussiert, wodurch das Referenzsignal erzeugt wird. Dieses Referenzsignal dient dazu, eventuell auftretende Schwankungen in der Lampenintensität zu erkennen und auszugleichen. Der nicht abgegriffene Teil des Lichts durchläuft die Reaktionszelle und wird nach Durchtritt durch den Reaktor durch eine weitere Linse ( $f = 100 \text{ mm}$ ) auf eine zweite Quarzfaser fokussiert. Die beiden Quarzfasern bilden somit das Absorptions- und das Referenzsignal auf den Eintrittsspalt des Spektrometers ab.

Bei Untersuchungen im VIS-Bereich kam eine 150 W Xe-Hochdrucklampe (Fa. Hamamatsu) zum Einsatz. Bei Verwendung dieser Lichtquelle wurde das Referenzsignal im  $90^\circ$ -Winkel zum Analysenlicht direkt über eine Quarzlinse auf die Referenzquarzfaser fokussiert. Das Analysenlicht wurde, wie bei Verwendung der

D<sub>2</sub>-Lampe, mit Hilfe einer Quarzlinse vor dem Reaktor fokussiert und nach Austritt durch den Reaktor wiederum mittels einer zweiten Quarzlinse auf die Quarzfaser fokussiert. Abbildung. 2.5 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau bei Verwendung der Xe-Lampe.

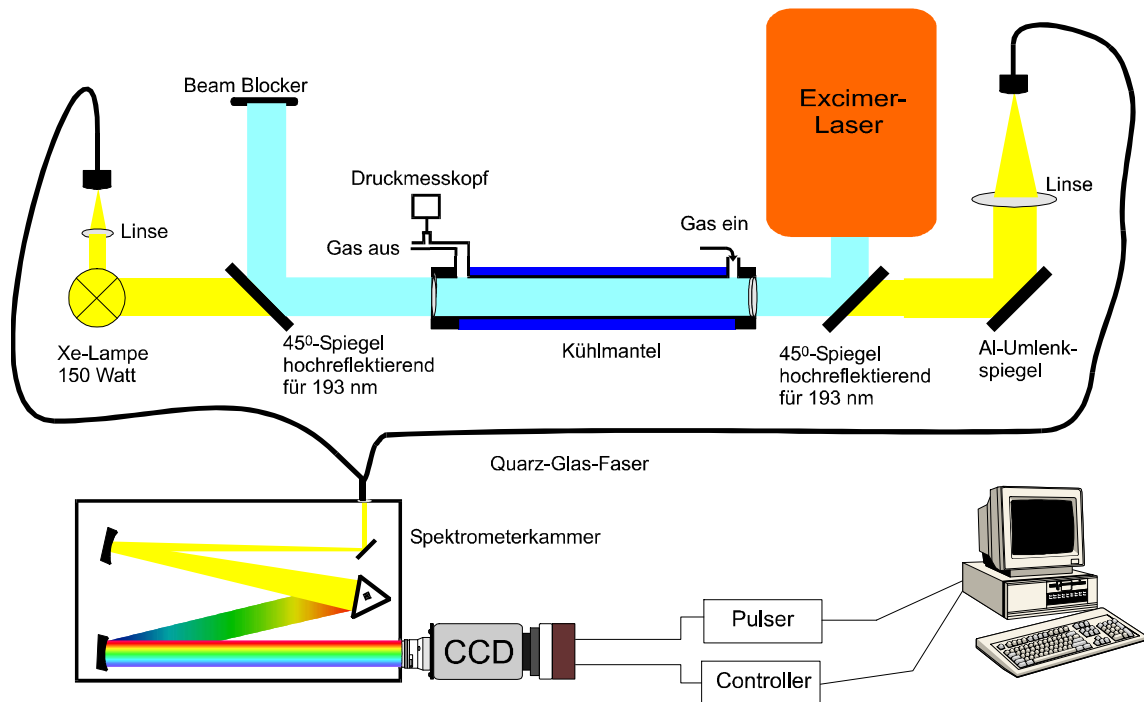


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus bei Verwendung der Xe-Lampe

Alle in Abbildung 2.5 aufgeführten Komponenten sind auf einer 20 cm starken Gewinderasterplatte (Fa. Newport) installiert, die auf Gummikegeln gelagert ist, um das System vor mechanischen Störungen zu schützen.

#### 2.2.1.6 Lasersystem

Der für die Experimente an der Absorptionsanordnung zur Verfügung stehende Excimer-Laser (EMG 200E, Lambda Physik), der als Photolyselichtquelle dient, liefert in Abhängigkeit der verwendeten Gasmischung als aktivem Medium Strahlung

bei Wellenlängen von 193, 248 oder 351 nm. Bei den mit dieser experimentellen Anordnung durchgeführten Experimente wurden lediglich auf die Wellenlängen 193 und 248 nm zurückgegriffen. Die vom Hersteller genannten Spezifikationen bei den verwendeten Wellenlängen sind in Tabelle 2.4 aufgeführt.

Tabelle 2.4: Spezifikationen des Excimer Lasers bei den in dieser Arbeit verwendeten Wellenlängen  
[*Lambda Physik*, 1981]

| Wellenlänge [nm]           | 193                          | 248 |
|----------------------------|------------------------------|-----|
| Aktives Medium             | ArF                          | KrF |
| Maximale Pulsenergie       | 150                          | 500 |
| Impulshalbwertsbreite [ns] | 16                           |     |
| Strahlabmessung [mm]       | 9 × 16                       |     |
| Divergenz [mrad]           | 2 (vertikal), 4 (horizontal) |     |
| Amplitudenstabilität [%]   | ±5%                          |     |

Bei der Durchführung von Photolyseexperimenten wird der Excimer-Laserstrahl über verschiedene 45°-Umlenkspiegel, abhängig vom aktiven Medium des Excimer-Lasers, in den Reaktor eingespiegelt. Um ein unerwünschtes Auftreffen des Laserstrahls auf die Analyselichtquelle zu unterbinden, befinden sich hinter dem Reaktor im Strahlengang des Laserstrahl und des Analyselichts weitere Umlenkspiegel, die den durchtretenden Laserstrahl entweder wieder direkt in den Reaktor zurückreflektieren (bei Photolyseexperimenten mit 248 nm) oder aber den Laserstrahl über einen 45° Umlenkspiegel (193 nm Photolyseexperimente) auf eine Lichtfalle umleitet. Diese Anordnungen sind notwendig, da ein Auftreffen der Laserstrahlung auf die Lichtquellen diese zerstören würde.

Ein Teil des Photolyselichts wird vor Eintritt in den Reaktor mittels eines Strahlteilers auf einen Energiemeßkopf (Labmaster E, Fa. Coherent) gelenkt. Dieser abgegriffene Laserstrahl wird während der Messung kontinuierlich aufgezeichnet und dient als Maß für die Amplitudenstabilität des Photolyselasers während der Messungen, die sich durchaus über mehrere Stunden hinziehen konnten.

### 2.2.1.7 Gasdosierung

Die in diesem Kapitel beschriebene experimentelle Versuchsanordnung erfordern ein Arbeiten im Flußbetrieb, um eine unerwünschte Ansammlung von Reaktionsprodukten zu vermeiden. Aus diesem Grund war der Meßapparatur ein Gasdosiersystem vorgeschaltet, das eine Dosierung der Gase und Gasmischungen erlaubt und zudem die Einstellung von definierten Reaktionsbedingungen wie Druck und Konzentrationsverhältnissen erlaubt. Das Gasdosiersystem besteht aus einer Reihe von verschraubten Edelstahlröhren (Fa. Swagelok), Hähnen (Fa. Whitey) und Gasdurchflußmessern (Fa. MKS). Die Zuleitungen von den Vorratskolben zum Gasdosiersystem bestehen aus Teflonleitungen. Das Gasdosiersystem ist mit insgesamt sechs Flußreglern versehen, die sich in ihren Durchflußmengen unterscheiden. Ein 10 slm (slm: Standardliter pro Minute) Flußregler dient für die Regelung des Trägergases. Außerdem sind ein 1 slm, ein 300 sccm (Standardkubikzentimeter pro Minute), zwei 100 sccm und ein 10 sccm-Regler in das Gasdosiersystem integriert. Die Genauigkeit der Regelung des Gasflusses der einzelnen Regler liegt bei  $\pm 1$  % bei maximaler Auslegung. Da die Gasflußregler standardmäßig ab Werk geeicht waren, war eine nachträgliche Kalibrierung nicht notwendig. Kontrolliert werden die einzelnen Gasflußregler von einem Kontrollgerät (647b, Fa. MKS), das zudem eine Druckkonstanthaltung im Reaktor erlaubt. Die Druckmessung im Gasdosiersystem erfolgt durch zwei Druckmeßköpfe (Baratron, Fa. MKS) mit Meßbereichen bis 100 bzw. 1000 mbar. Der jeweils herrschende Druck wird über ein Druckanzeigergerät (PR 4000, Fa. MKS) angezeigt. Sind sowohl die Flußgeschwindigkeit als auch die Molenbrüche der einzelnen Komponenten in den Vorratskolben vorgegeben, so können auf der Grundlage des idealen Gasgesetzes die Konzentrationen jeder Komponente innerhalb der strömenden Reaktionsmischung berechnet werden (siehe Kapitel 8).

Die Herstellung von definierten Molenbrüchen der Gase, die nicht direkt aus Stahl Druckflaschen entnommen wurden, geschah durch Expansion einer definierten Menge des gewünschten Gases in evakuierte 20 l-Rundkolben und anschließendem Auffüllen dieser Rundkolben auf 1000 mbar Gesamtdruck. Da das Ansetzen einer Iodmischung mit einem ausreichend hohen Molenbruch mit der gerade beschrie-



benen Methode aufgrund des geringen Dampfdrucks von Iod nicht möglich war, wurde ein anderes Verfahren benutzt. Dazu wurden Iodkristalle auf den Frittenboden eines Sättigers gegeben. Dieser Sättiger war so konstruiert, daß von unten kommend ein Stickstoffstrom durch den Sättiger geleitet werden konnte. Die austretende Stickstoff/Iod-Gasmischung wurde anschließend in das Gasdosiersystem geleitet. Eine Bestimmung des Molenbruchs und damit der Konzentration von Iod erfolgte dann im Reaktor mit Hilfe der zuvor beschriebenen Absorptionsanordnung.

Durch eine Drehschieberpumpe (Trivac D 65 BCS, Fa. Leybold) können Volumenströme von bis zu  $6000 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  erreicht werden bei Drücken bis zu 900 mbar. Bei allen an dieser Apparatur durchgeführten Experimenten wurde die Photolysefrequenz an die lineare Strömungsgeschwindigkeit angepaßt, damit der Inhalt der Reaktionszelle zwischen den einzelnen Photolyseblitzen vollständig ausgetauscht wurde.

## **2.3 Experimentelle Anordnung und Meßmethode der LIF-Apparatur**

### **2.3.1 Zusammenfassende Übersicht**

In diesem Kapitel wird der experimentelle Aufbau der LIF-Apparatur vorgestellt, mit der es möglich ist, zum einen Fluoreszenzanregungsspektren geeigneter Moleküle aufzunehmen und zum anderen unter Kenntnis des Fluoreszenzverhaltens dieser Moleküle schnelle Gasphasenreaktionen zu untersuchen. Der hier vorgestellte Versuchsaufbau ermöglicht die Photolyse geeigneter Radikalvorläufer und den anschließenden Nachweis bestimmter dadurch entstandener Radikale durch elektronische Anregung mit Hilfe eines Farbstofflasers, wobei die Intensität der nachfolgenden Fluoreszenzstrahlung ein Maß für die Konzentrationen der Teilchen

darstellt. Durch zeitabhängige Messungen der Radikalkonzentration können somit Informationen über die Kinetik der untersuchten Reaktionen gewonnen werden.

Der experimentelle Aufbau setzt sich aus einem Gasdosiersystem (für die Einstellung definierter Konzentrationen im Reaktor), einer Reaktionszelle, einem Photolyselaser (zur Erzeugung von Radikalen), einem Excimer-Laser gepumpten Farbstofflaser (für den Nachweis der zu untersuchenden Radikale), einer Detektionseinheit (Photomultiplier) und einer Einheit zur Signalaufnahme (Gated Integrator) und -verarbeitung (AD-Wandler und digitale Speicherung) zusammen. Für die Untersuchungen der Radikal-Radikal-Reaktionen, die in Kapitel 5.2.7 beschrieben werden, wurde der apparative Aufbau zusätzlich mit einer Mikrowellenentladung ausgestattet. Abbildung 2.6 zeigt ein Blockschaltbild der gerade beschriebenen Anordnung.

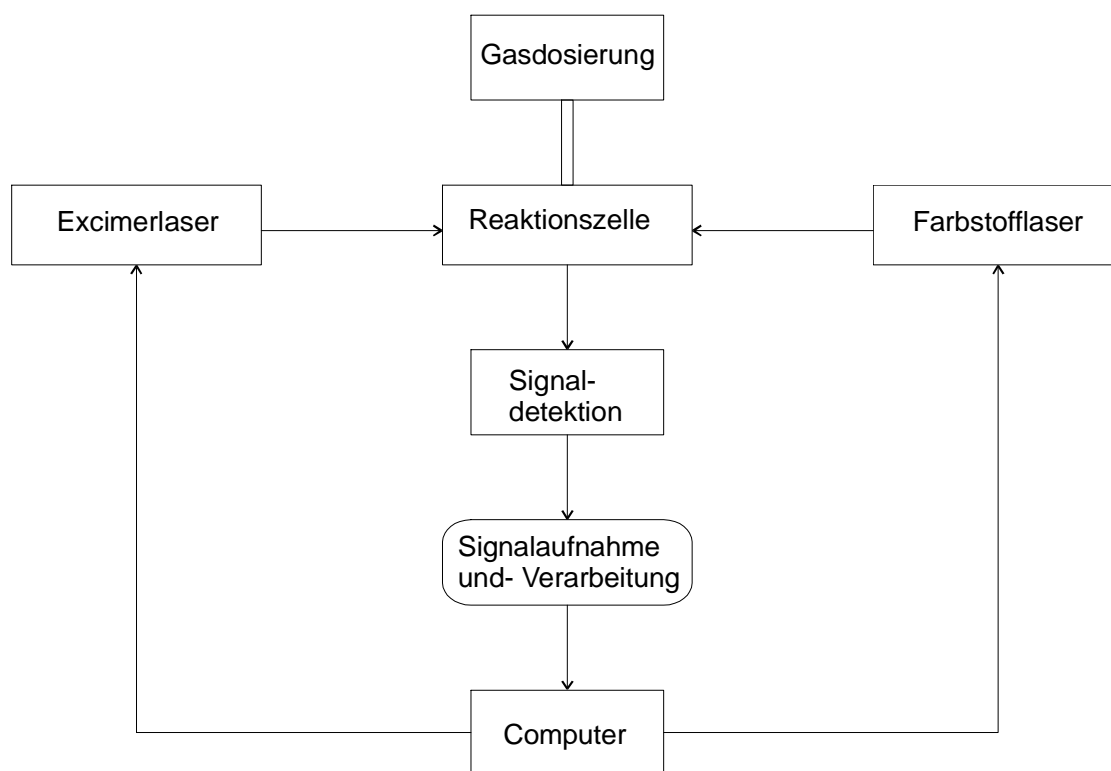


Abbildung 2.6: Blockschaltbild der LIF-Apparatur

Im folgenden werden die einzelnen Komponenten der in Abbildung 2.6 dargestellten Komponenten beschrieben und das Meßprinzip erläutert.

#### 2.3.1.1 Gasdosiersystem

Bei den Untersuchungen durchströmt das Gasgemisch im allgemeinen langsam die Zelle (5-40 cm/s), um eine unerwünschte Ansammlung von Reaktionsprodukten zu vermeiden. Die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten setzt die genaue Kenntnis von Druck und Mischungsverhältnissen im Reaktor voraus.

Der Druck in der Meßzelle kann mechanisch über einen Druckkonstanthalter (MR 16, Leybold AG) auf einen vorher definierten Wert eingestellt werden. Zur Kontrolle des in der Zelle herrschenden Drucks stehen hinter der Zelle drei Druckmeßköpfe zur Verfügung (Baratron 220BHS-4A4-B-1000-SPMB, 0,1-760 Torr, Fa. MKS, Baratron 122 AAX, Fa. MKS, 0-100 mbar, Baratron 221AHS-D-10, 0-10 Torr, Fa. MKS).

Das Einstellen definierter Konzentrationsverhältnisse im Reaktor erfolgte wiederum über ein Gasdosiersystem, dessen prinzipieller Aufbau dem in vorangehenden Kapitel beschriebenen entspricht. Die Reaktantenflüsse und damit deren Konzentrationen werden wiederum über Massenflußregler (FC 260: 3 slm bis 100 sccm, Tylan General GmbH) eingestellt. Dabei kommen zwei 3 slm-Regler für die Badgase Stickstoff und Helium zum Einsatz, währenddessen ein 500, ein 300 und zwei 100 sccm-Regler für die Regelung der Gasflüsse aus den 20l- Vorratskolben Verwendung finden. Dabei besaßen der 300 und ein 100 sccm-Regler Kalrez-Dichtungen, die ein Arbeiten mit korrosiven Gasen erlauben.

Da die Massenflußregler den Fluß des Gases über die Messung der Wärmeleitfähigkeit einstellen, ist es notwendig, diese auf das speziell verwendete Gasgemisch zu kalibrieren. Dazu läßt man das Gas durch einen Regler in ein definiertes Volumen expandieren und mißt den Druckanstieg gegen die Zeit. Aus der Steigung der sich ergebenden p-t-Geraden läßt sich dann der tatsächliche Volumenfluß berechnen (siehe Kapitel 8).

Die verwendeten Gase wurden ebenfalls wie in dem vorangegangenen Kapitel bereits beschrieben angesetzt oder direkt aus Druckgasflaschen entnommen. Das

Gasdosiersystem ist zur Druckmessung mit zwei Drucksensoren (Baratron 122 AAX, Fa. MKS, 0-1000 mbar bzw. Baratron 221AHS-D-100, 0-100 Torr, Fa. MKS) ausgestattet. Die Evakuierung der Vorratskolben und des Gasdosiersystems erfolgt über eine Drehschieberpumpe (Leybold Heraeus, Modell D4A). Der gerade beschriebene Aufbau gestattet das Evakuieren und Befüllen einzelner Vorratskolben während des Betriebs anderer Kolben sowie den Anschluß von Sättigern. Die Verbindungen des Gasdosiersystems mit der LIF-Zelle bestehen aus Edelstahlwellschläuchen. Abbildung 2.7 zeigt den schematischen Aufbau des Gasdosiersystems für den Betrieb an der LIF-Apparatur.

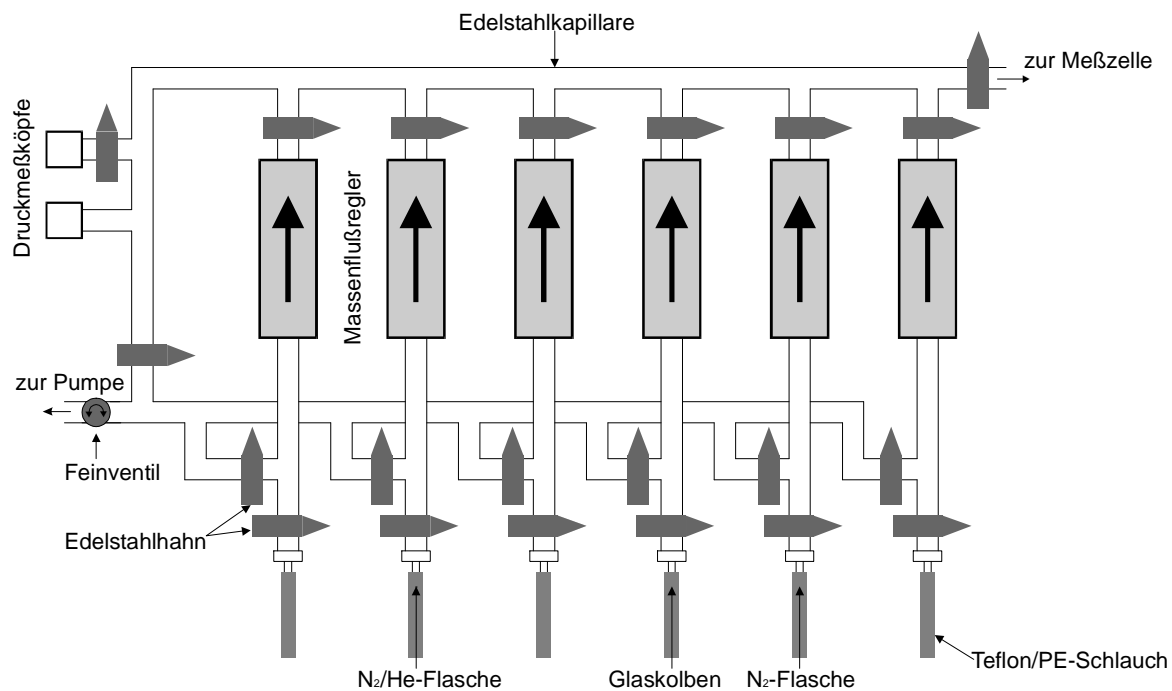


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Gasdosiersystems für den Betrieb an der LIF-Apparatur

### 2.3.1.2 LIF-Zelle

Die Meßzelle besteht aus 6 Edelstahlrohren mit jeweils 60 mm Innendurchmesser, die kreuzförmig auf die Flächenzentren eines durchbohrten Edelstahlwürfels (75 mm

Kantenlänge) aufgeschweißt sind. Abbildung 2.8 zeigt den Grundkörper der LIF-Zelle.

An den Enden der beiden längeren coaxialen Rohre ( $65 \times 2.5 \times 298$  mm) sind Aluminium-Endstücke angeflanscht, welche die Zelle mit Quarzfenstern vakuumdicht abschließen. Durch diese Quarzfenster werden sowohl der Photolyse- als auch der Analyselaserstrahl in den Reaktor eingespiegelt.

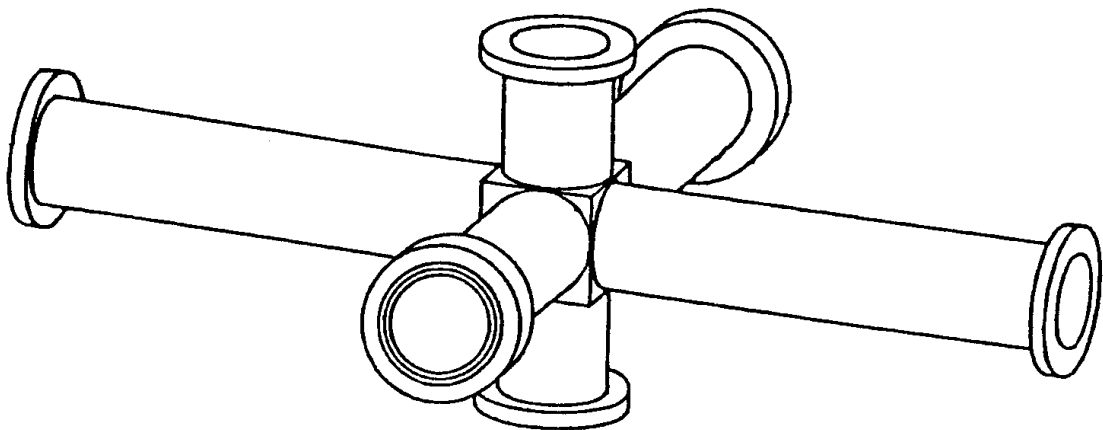


Abbildung 2.8: Grundkörper der LIF-Zelle

Unerwünschtes Streulicht vom Farbstoffaser wird durch ein Blendensystem in den längeren Armen vom Detektor ferngehalten (siehe auch Abbildung 2.9). Durch dieses Blendensystem wird das Photolysevolumen auf einen Zylinder mit einem Durchmesser von 10 mm begrenzt. Zwei Bohrungen mit Swagelok-Anschluß, die sich jeweils 40 mm von den Flanschen entfernt befinden, dienen als Gaseinlaß, Gasauslaß, Pumpenanschluß und Druckmeßstelle. Die Verbindung der Zelle zur Pumpe (Trivac D 65 BCS, Leybold AG) besteht aus einem Edelstahlwellschlauch. Mit dieser Pumpe können lineare Strömungsgeschwindigkeiten bis zu 300 cm/s aufrechterhalten werden.

An einem der vier kürzeren Rohre ( $65 \times 2.5 \times 78$  mm) ist über weitere Flansche die Abbildungsoptik (Linsen und entsprechende Filterkombination) und der als Detektionseinheit für das Fluoreszenzlicht dienende Photomultiplier angebracht. An dem der Detektionseinheit gegenüberliegenden Seite befindet sich eine Edelstahlplatte mit Bohrung für ein Thermoelement (PT 100, Haake). Durch diese Anordnung

kann die Temperatur innerhalb der Zelle direkt über dem Beobachtungsvolumen bestimmt werden, so daß systematische Fehler bei der Bestimmung der Zellentemperatur ausgeschlossen werden.

Die beiden übrigen, senkrecht angeordneten Rohre dienen zur Aufnahme von Aluminiumflanschen, in die Quarzfenster vakuumdicht eingelassen sind. Durch diese kurze Achse kann entweder Licht einer Deuteriumlampe (Original Hanau, D102) oder einer Xe-Hochdrucklampe (150 W, Fa. Hamamatsu) mit Hilfe von Quarzlinse eingekoppelt werden, um in Verbindung mit einem Diodenzeilenspektrometer (MCS 551 UV, Fa. Zeiss) UV-VIS-Absorptionsspektren entsprechender stabiler Vorläufermoleküle aufzunehmen. Abbildung 2.9 zeigt ein Schnittbild der LIF-Zelle mit der gerade beschriebenen Anordnung der Nachweisoptik.

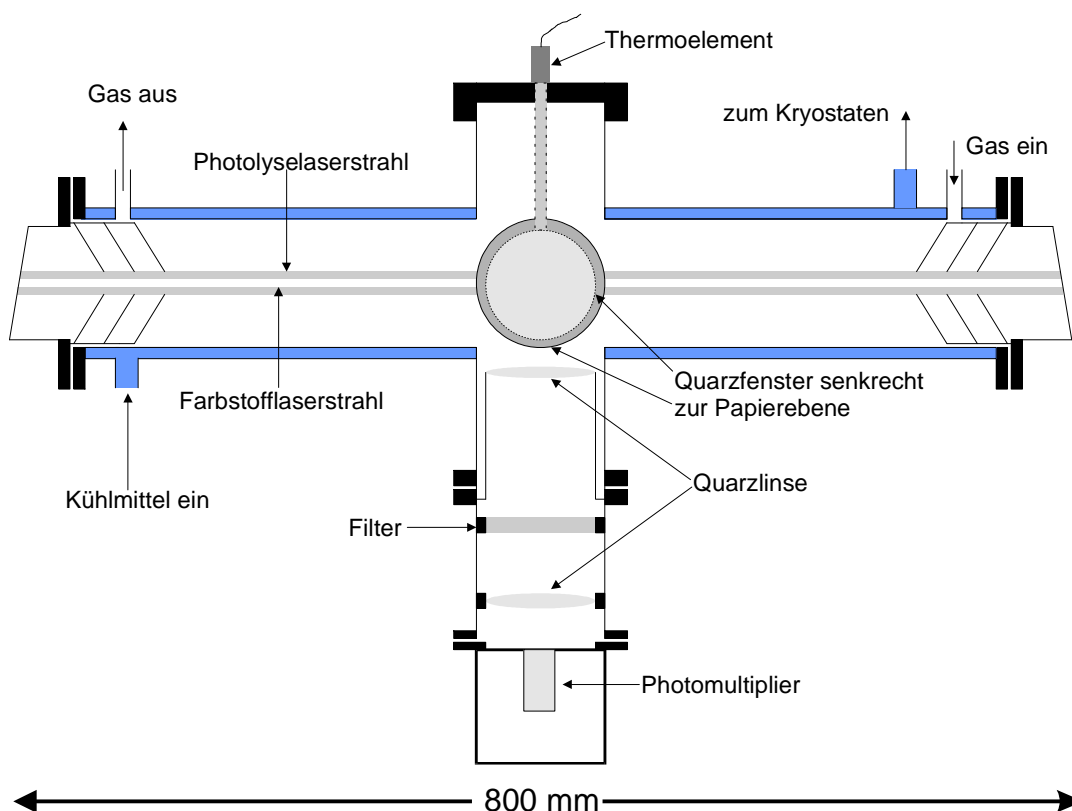


Abbildung 2.9: Schnitt durch die Fluoreszenzmeßzelle mit Nachweisoptik

Alle Fenster sind mit Viton O-Ringen gegen den Trägerflansch abgedichtet.

Durch die Ummantelung der Reaktionszelle mit einem zweiten Edelstahlrohr ( $\varnothing$  140 mm) wird das Durchleiten einer entsprechenden Kühl- oder Heizflüssigkeit gewährleistet. Ein Kryostat (KT 90, Haake GmbH) ermöglicht das Kühlen und Durchströmen der Kühlflüssigkeit (Ultra-Therm XLT, Lauda GmbH) durch den Kühlmantel. Mit Hilfe dieses Kryostaten und des verwendeten Kühlmittels kann die Temperatur innerhalb des Reaktors im Bereich von 220 bis 300 K eingestellt und auf  $\pm 2$  K konstant gehalten werden. Für Messungen bei Temperaturen oberhalb 300 K stand ein Umlaufthermostat (Fa. Lauda, Typ S15/22), der mit Wasser als aktivem Medium betrieben wurde, zur Verfügung. Mit diesem Thermostaten ließ sich die Temperatur im Reaktor im Bereich zwischen 300 und 350 K regeln. Der gesamte Reaktor sowie die Zu- und Abflußleitung des Kühlmittels bzw. des Wassers sind zur besseren thermischen Isolierung mit Armaflex-Schaumgummi ummantelt.

Alle an der Zelle befindlichen Flansche werden mit Hilfe einer Wasserheizung bei den Tieftemperaturmessungen auf Zimmertemperatur gehalten, um zum einen eine Kondensation von Wasserdampf bei tiefen Temperaturen auf den Außenseiten der Fenster zu vermeiden und um zum anderen eine Aushärtung der Gummidichtungen zu unterbinden, da eine Aushärtung der Dichtungen mit einer Undichtigkeit der Zelle einher gehen würde.

#### 2.3.1.3 Laserssystem

Zur Photolyse geeigneter Radikalvorläufer wurden zwei verschiedene Excimer-Laser (EMG 101 MSC bzw. LPX 100, jeweils Fa. Lambda Physik) eingesetzt, die wahlweise mit ArF, KrF oder XeF als aktivem Medium betrieben wurden. Die so zugänglichen Photolysewellenlängen betrugen 193, 248 oder 351 nm.

Der Analyselaserstrahl, der die zu beobachteten Moleküle zur Fluoreszenz anregt, wird durch einen weiteren Excimer-Laser (EMG 102 MSC, Fa. Lambda Physik) mit 308 nm (XeCl, 120 mJ) gepumpten Farbstofflaser (FL 2002 E, Fa. Lambda Physik) erzeugt. Tabelle 2.5 führt die Eigenschaften der verwendeten Excimer-Laser auf.

Tabelle 2.5: Technische Daten der verwendeten Excimer-Laser [*Lambda Physik*, 1980, 1987, 1991]

|                       | Photolyselaser  |         | Pumplaser       |
|-----------------------|-----------------|---------|-----------------|
| Modell                | EMG 101 MSC     | LPX 100 | EMG 102 MSC     |
| Impulshalbwertsbreite | $\approx 16$ nm |         | $\approx 16$ nm |
| Strahlabmessungen     | 9 mm×16 mm      |         | 9 mm×16 mm      |
| Divergenz             | 2 mrad (vert.)  |         | 2 mrad (vert.)  |
|                       | 4 mrad (horz.)  |         | 4 mrad (horz.)  |
| Amplitudenstabilität  | < 10 %          |         | < 10 %          |

Der für die Fluoreszenzanregung zur Verfügung stehende Farbstofflaser ist zur Frequenzselektion mit einem holographischen Gitter (2440 Linien/mm) und einem vorgeschalteten 25-fach-Teleskop ausgestattet. Abstimmen ließ sich der Farbstofflaser durch Drehen des Rückkopplungsgitters in minimal 0,002 nm Schritten. Die Wellenlänge kann mit einem Kontrollgerät (FL 500 Scan Control, Fa. Lambda Physik) über einen Präzisions-Sinustrieb verändert werden. Die Synchronisation des Stepper-Motors erfolgt durch externe Triggerung auf die Pulsfrequenz des gepulsten Pump-Excimer-Lasers.

Durch Verwendung verschiedener Farbstoffe ist ein Emissionswellenlängenbereich zwischen 335 nm und dem nahen Infrarot (NIR) abdeckbar. Für den Farbstofflaser gelten die folgenden Daten:

Tabelle 2.6: Technische Daten des verwendeten Farbstofflasers [*Lambda Physik*, 1982]

|                           |                   |
|---------------------------|-------------------|
| Abstimmbereich            | 330...700 nm      |
| Leistung                  | 1...15 mJ         |
| Spektrale Halbwertsbreite | < 1 nm bei 350 nm |
| Divergenz                 | < 1 mrad          |
| Strahldurchmesser         | < 1 mm            |

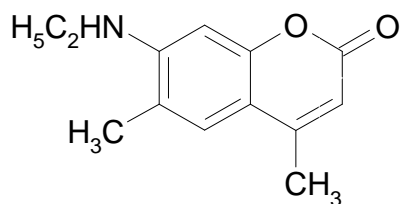
Die in dieser Arbeit verwendeten Laserfarbstoffe Coumarin 2 (Lambda Physik) und Stilben 3 (Radiant Dyes) zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus:



Tabelle 2.7: Eigenschaften der verwendeten Laserfarbstoffe

|                     |                          |
|---------------------|--------------------------|
|                     | Coumarin 2               |
| Systematischer Name | 7-Amino-4-Methylcoumarin |

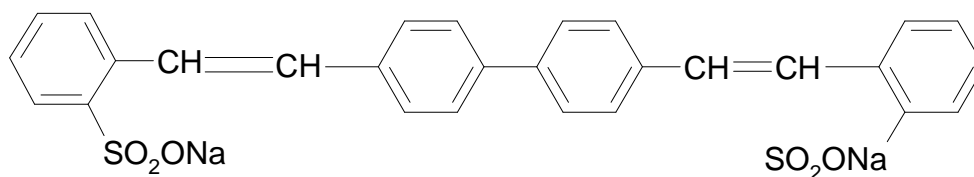
Molekülstruktur



|                              |              |
|------------------------------|--------------|
| Abstimmbereich               | 432...475 nm |
| Absorptionsmaximum (Ethanol) | 366 nm       |
| Strahlungsmaximum            | 448 nm       |
| Konversionseffizienz         | 15 %         |

|                      |  |
|----------------------|--|
|                      | Stilben 3  |
| Systematischer Name: | 2,2'-([1,1'-Biphenyl]-4,4'-diyl-di-2,1-ethendiyl)-bis-Benzolsulfonsäure Dinatrium-Salz |

Molekülstruktur:



|                              |              |
|------------------------------|--------------|
| Abstimmbereich:              | 412...460 nm |
| Absorptionsmaximum (Ethanol) | 350 nm       |
| Strahlungsmaximum            | 428 nm       |
| Konversionseffizienz         | 12 %         |

Beide Laserstrahlen werden koaxial, aber in entgegengerichtungen, über Umlenkspiegel bzw. Umkehrprismen in den Reaktor eingekoppelt, wobei an den Zellenfenstern, die im Brewster-Winkel angebracht sind, jeweils ca. 8 % reflektiert werden. Bei der Einkopplung der beiden Laserstrahlen ist darauf zu achten, daß sich der Farbstofflaserstrahl exakt im Inneren des Photolyselaserstrahl befindet. Durch diesen Verlauf der Laserstrahlen ist sichergestellt, daß das Beobachtungsvolumen am Kreuzpunkt der Edelstahlrohre homogen und vollständig ausgeleuchtet ist. Abbildung 2.10 verdeutlicht den Verlauf der Laserstrahlen in der Reaktionszelle.

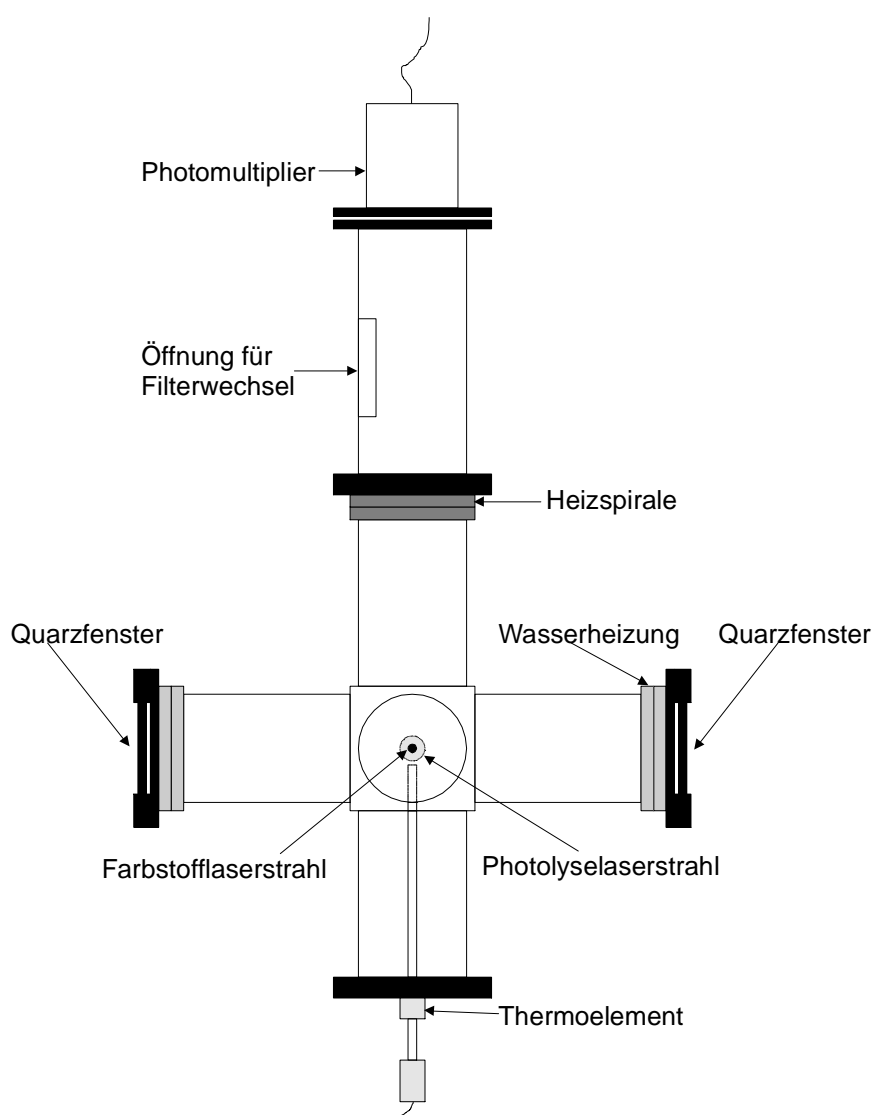


Abbildung 2.10: Seitliche Ansicht der Reaktionszelle senkrecht zum Laserstrahlengang; die längeren Rohre der Reaktionszelle stehen mit den Laserstrahlen senkrecht zur Papierebene

#### 2.3.1.4 Detektionssystem

In kinetischen Experimenten erfolgt die Erfassung des durch den Farbstofflaser induzierten Fluoreszenzlichts durch einen Photomultiplier (PMT: EMI QB 9789 QB, Bialkali-Kathode, 11 Dynoden, 10 ns Anstiegszeit, Gehäuse: TE-182TS-RF; Products For Research, Inc.; Hochspannungsversorgung: Nu 353A, Nucletron), der sich senkrecht zur Strahlachse der beiden Laserstrahlen befindet (siehe Abbildung 2.9 und 2.10). Da das Fluoreszenzlicht isotrop abgestrahlt wird, ist dem Photomultiplier ein System aus zwei Quarzlinsen vorgeschaltet, welche das Fluoreszenzlicht sammeln und auf den Photomultiplier fokussieren. Zusätzlich zu dem System aus den Quarzlinsen befindet sich vor dem Photomultiplier eine Halterung zur Aufnahme geeigneter Kantenfilter, um unerwünschtes Streulicht der Lasersysteme vom eigentlichen Fluoreszenzlicht zu trennen (siehe Abbildung 2.10). Dies ist möglich, da das Fluoreszenzlicht gegenüber dem Anregungslicht zum langwelligen Spektralbereich verschoben ist. Die vom Photomultiplier abgegebene Signalspannung wird über einen 100  $\Omega$  Widerstand abgeschlossen und an die Signalverarbeitungseinheit weitergeleitet. Die Verwendung eines kleinen Abschlußwiderstands in kinetischen Experimenten ist insofern vorteilhaft, als daß das intensive Streulichtsignal des Photolyselasers sehr viel schneller abgebaut wird als das Fluoreszenzsignal, so daß es zu keiner Überlagerung von Photolyselaserlicht und Fluoreszenzlicht kommt.

Zur Aufnahme der Laserpulsenergien wurden die Reflexe des Photolyse- und Farbstofflasers an den Eintrittsfenstern der Zelle, die sich im Brewster-Winkel an der Zelle befinden (siehe Abbildung 2.9), mittels pyroelektrischer Meßköpfe (PEM 8, 245 V/J bzw. 310 V/J, Anstiegszeit ca. 1 ms, Radiant Dyes) gemessen, verstärkt und an einen Spitzenwertdetektor (Eigenbau) weitergeleitet. Die ausgegebene Spannung ist proportional zur absorbierten Energie und wird ca. 50 ms gehalten, so daß diese Werte problemlos zur Normierung in den Computer eingelesen werden können.

Die Energien sowohl der vom Photolyse- als auch der vom Pumplaser emittierten Laserstrahlung wurden mit einem pyroelektrischen Energiemeßkopf (Radiant Dyes, 1.24 V/J) gemessen. Die von diesem Energiemeßkopf ausgegebene Spannung

wurde an ein digital arbeitendes Oszilloskop (Modell 9414, 150 MHz, Fa. LeCroy) weitergegeben und die ausgegebene Spannung anschließend in Energien umgerechnet. Absolute Energien wurden mit einem weiteren Energiemeßkopf (RJP 735, Laser Precision Corp., Polytec) bestimmt. Durch Normierung des Signals auf die ausgeleuchtete Fläche des Meßkopf ließen sich Energiedichten ermitteln, die zur Berechnung von Radikalkonzentrationen benötigt wurden.

### 2.3.1.5 Signalaufnahme und -verarbeitung

Da das Lasersystem nur gepulst betrieben werden konnte, konnte die Konzentration des beobachteten Moleküls nur zu einer bestimmten Zeit ( $\Delta t_{\text{Delay}}$ ) nach der Photolyse abgefragt werden. Durch die Variation der Zeit zwischen Photolyse- und Farbstofflaserpuls ließ sich hingegen die zeitliche Entwicklung der Konzentration verfolgen (siehe Abbildung 2.11).

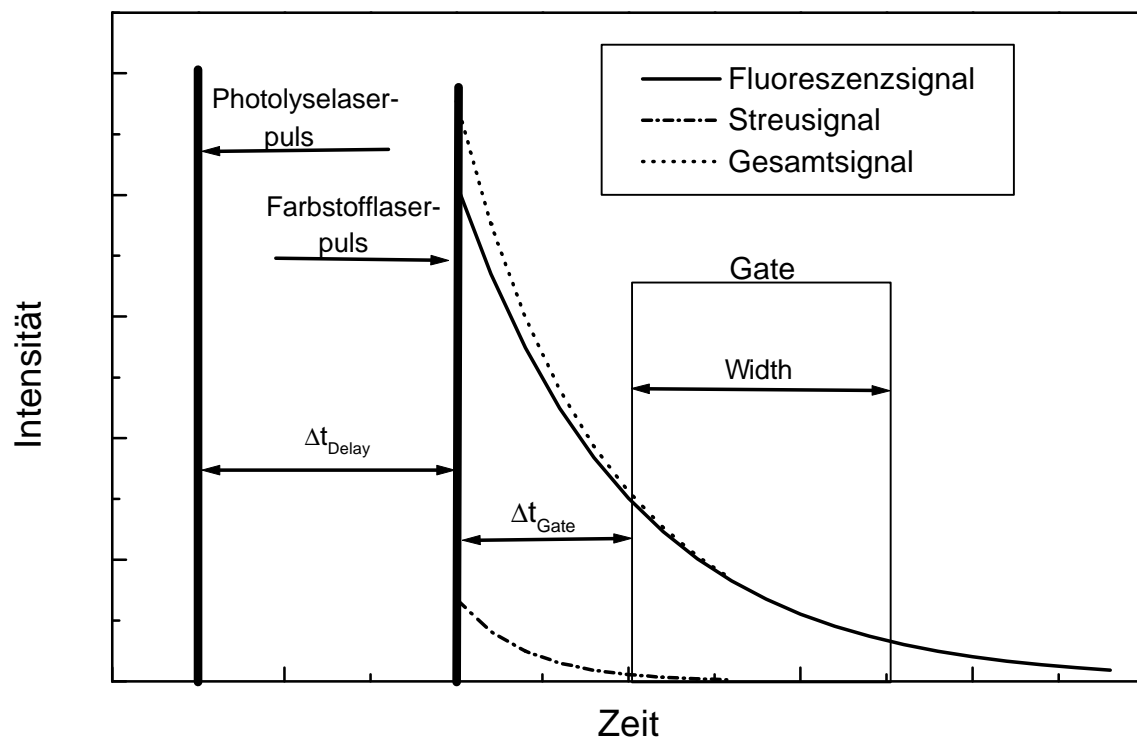


Abbildung 2.11: Zeitschema der Meßwerterfassung für eine feste Delayzeit

Die Triggerung der Laser wurde mit einem Computer gesteuert, wobei die Verzögerung über eine schwingquarz-gesteuerte Zählerkarte (Meilhaus Me I/O 15A) eingestellt wurde. Über einen IEEE-Bus (National Instruments, NI-488, GPIB-PCII/A) ist der Computer mit der Signalerfassung verbunden. Ein in dieser Arbeitsgruppe erstelltes Computerprogramm steuert die beiden Laser und ermittelt zudem die Fluoreszenzintensitäten. Die I/O-Karte ist mit fünf voneinander unabhängig programmierbaren 16-bit-Zählern mit einer maximalen Zählrate von jeweils 4 MHz ( $0.25\ \mu\text{s}$ ) ausgestattet. Die TTL-Signale der Karte werden zum Auslösen der Laserpulse auf 15 V verstärkt. Während der Messung können auf dem Computerbildschirm die jeweils aktuell gemittelten Fluoreszenzintensitäten in Abhängigkeit von der Meßzeit (kinetische Untersuchungen) oder in Abhängigkeit von der Wellenlänge (spektroskopische Untersuchungen) beobachtet werden.

Zentrales Element der Signalerfassung ist ein Boxcar Averager (SR250, Stanford Research System). Dieser Boxcar Averager integriert das vom Photomultiplier ausgegebene Signal und liefert einen Zahlenwert, welcher der Fluoreszenzintensität und damit der Teilchenkonzentration proportional ist. Boxcar und Farbstofflaser wurden durch eine Photodiode (Anstiegszeit  $<0.1\ \mu\text{s}$ , Eigenbau) synchronisiert, wobei die Photodiode das Signal eines Reflexes des Farbstofflasers aufnahm. Eine direkte Synchronisation von Boxcar und Farbstofflaser durch direkte Triggerung auf den Ausgabepuls der Excimersteuereinheit wurde nicht in Betracht gezogen, da es zu einem statistisch wiederkehrenden zeitlichen Versatz (Jitter,  $\Delta t$  bis zu einigen zehntel Mikrosekunden) zwischen Trigger- und Farbstofflaserpuls kam, der sich in einem zusätzlichen Rauschen bemerkbar machte.

Aufgrund der gepulsten Arbeitsweise der Lasersysteme kann das Fluoreszenzsignal der untersuchten Spezies nur zu bestimmten Zeiten nach dem Photolyselaserpuls aufgenommen werden. Diese Aufgabe übernahm der Boxcar Averager, der mit einer zwischen 1 ns und 100 ms variablen Verzögerung  $\Delta t_{\text{Gate}}$  ein Integrationsfenster (Gate) öffnet, dessen Breite variabel zwischen 2 ns und  $15\ \mu\text{s}$  eingestellt werden kann. Die Verzögerungszeit  $\Delta t_{\text{Gate}}$  und die Breite des Integrationsfensters werden durch das spezifische Fluoreszenzverhalten der untersuchten Spezies vorgegeben und den experimentellen Bedingungen angepaßt, wobei sich die Integrationszeit (Width) nach der Dauer des Fluoreszenzsignals richtet. Im allgemeinen ist die

Fluoreszenz des IO-Radikals nicht länger als der Streupuls. Eine Trennung des Fluoreszenzsignals vom Streupuls kann somit allein durch geschickte Gate-Wahl nicht gewährleistet sein. Durch geeignete Filterwahl kann aber das Streulicht vom Fluoreszenzlicht abgetrennt werden. Dadurch wird eine deutlich bessere Nachweissensitivität erreicht. Aufgrund der Proportionalität der Fluoreszenzintensität zu der Konzentration der absorbierenden Teilchen ist es möglich, die zeitliche Auflösung der Konzentrationsänderungen durch die Variation der Verzögerung  $\Delta t_{\text{Delay}}$  zwischen dem Photolyselaserpuls und dem anregenden Farbstofflaserpuls zu erreichen.

Das Fluoreszenzsignal, die Boxcarposition und die jeweilige Verzögerung  $\Delta t_{\text{Gate}}$  wurden zur Kontrolle über ein Oszilloskops (Modell 9414, 150 MHz, LeCroy) ausgegeben, so daß die Verzögerungszeiten und die Boxcarposition sowie dessen Breite auf das Fluoreszenzverhalten abgestimmt und überwacht werden kann.

Die Digitalisierung der Signale und das Einlesen in den Computer, der auch die Ansteuerung der Laser übernahm, wurde von einem A/D-Wandler (SR245, Stanford Research Systems) übernommen. Die zwei Boxcar-Integratoren und der A/D-Wandler befinden sich zusammen mit einer Anzeigeeinheit als Einschübe in einem Netzteil-Rahmen (SR280, Power Supply & Display Module, Stanford Research Systems).

Abbildung 2.12 zeigt schematisch den Ablauf einer Meßwerterfassung.

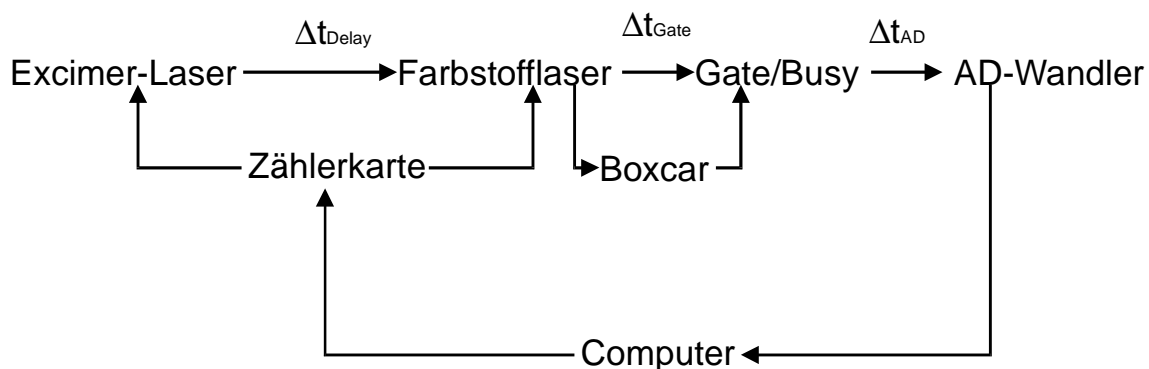


Abbildung 2.12: Management der Meßwerterfassung

Dieser Meßzyklus wird mehrmals durchlaufen (20 - 100 mal), wobei in kinetischen Untersuchungen die Signale zu dem jeweiligen  $\Delta t_{\text{Delay}}$  gemittelt werden, während zur Aufnahme von Fluoreszenzanregungsspektren eine feste Verzögerungszeit gewählt wird und die Wellenlänge des Farbstofflaserstrahls über die Gittersteuerung variiert wird.

#### 2.3.1.6 Absorptionsanordnung

Der in Kapitel LIF-Zelle beschriebene Aufbau wurde im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich um eine Absorptionsanordnung erweitert. Die Erweiterung der LIF-Zelle um eine solche Anordnung ist zum einen notwendig im Hinblick auf die Bestimmung von Absorptionskoeffizienten im UV-VIS-Bereich, um daraus Radikalkonzentrationen berechnen zu können, und um zum anderen Kontrollmessungen an den zu untersuchenden Gasgemischen bezüglich der Konzentrationsverhältnisse vornehmen zu können.

Als Absorptionsstrecke kam wahlweise die kurze oder die lange Achse der LIF-Zelle zum Einsatz. Abhängig vom untersuchten Spektralbereich wurde entweder das Licht einer Deuteriumlampe (Original Hanau, D102) oder das Licht einer Xe-Hochdrucklampe (Fa. Hamamatsu) genutzt. Bei Verwendung der langen Achse der LIF-Zelle als Absorptionsmeßstrecke wurde das Analyselicht entweder direkt oder mittels eines Al-Umlenkspiegels in die Meßzelle eingekoppelt, um nach Austritt aus der Zelle über einen weiteren Al-Umlenkspiegel mit Hilfe einer Quarzlinse entweder auf den Spalt eines Monochromators (Modell 218, 0.3 m, Gitter 1200 L/mm; McPherson, Grove Analystechnik GmbH) oder auf die Glasfaser eines Kompaktspektrometers, das mit einem holographisch-geritzten Konkavgitter ausgestattet ist (Firma Zeiss), fokussiert zu werden. Als Detektionseinheit ist dem Gittermonochromator ein Photomultiplier (EMI 9789 QB) nachgeschaltet, während die des Kompaktspektrometers aus einer Diodenzeile bestand. Die abgegriffene Signalspannung des Photomultipliers wurde über den bereits zuvor beschriebenen A/D-Wandler in den das Experiment steuernden Computer übertragen und dort gespeichert. Bei Verwendung des Diodenzeilenspektrometers steuerte das

Experiment ein IBM-kompatibler PC (486-50 MHz) über die Software „AspecPlus“, der auch gleichzeitig die Speicherung und Verarbeitung der Spektren übernahm. Die Abbildung 2.13 zeigt den in diesem Kapitel beschriebenen experimentellen Aufbau der LIF-Apparatur.

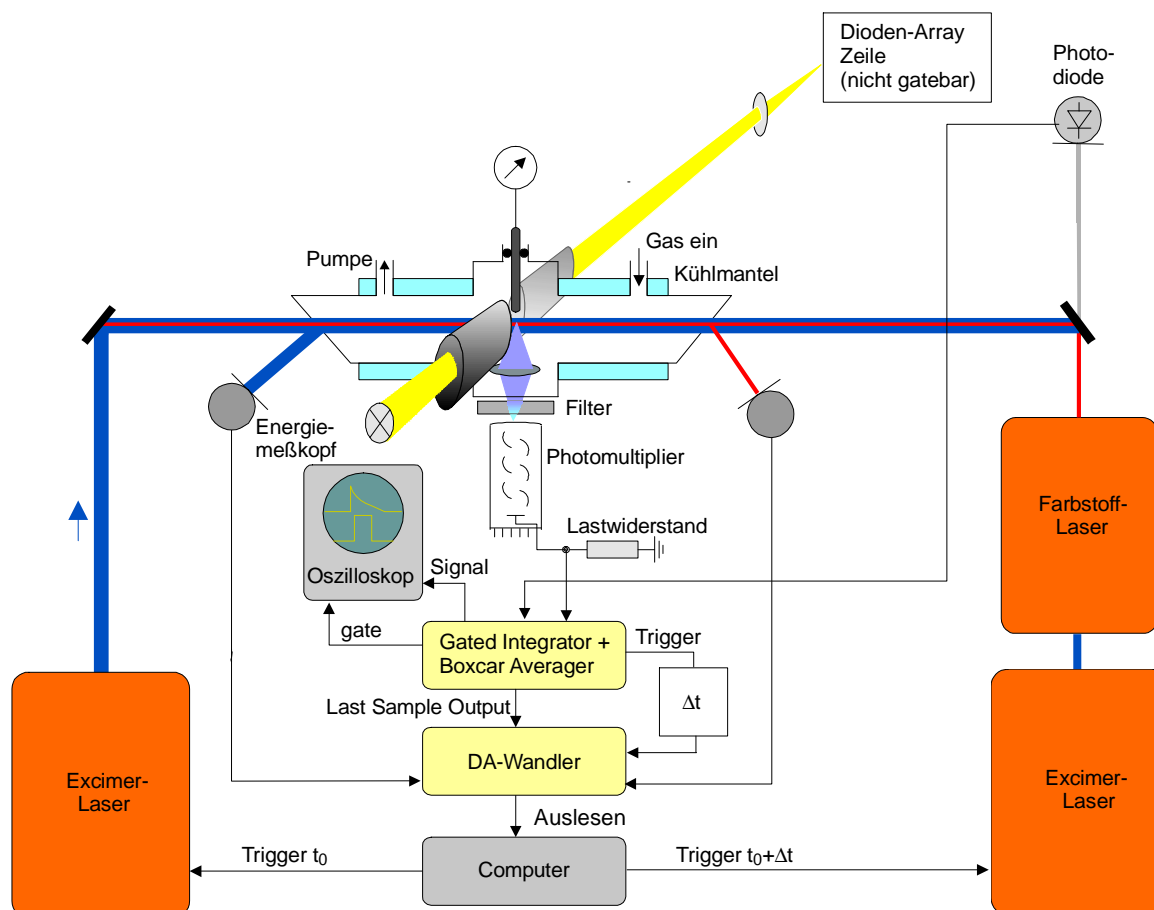


Abbildung 2.13: Schematischer Aufbau der LIF-Apparatur mit Absorptionsanordnung

### 2.3.1.7 Auswertungsmethode der kinetischen Experimente

Die mit Hilfe der LIF-Apparatur untersuchten Reaktionen besitzen die Form



Das Geschwindigkeitsgesetz dieser Reaktion lautet dann:



$$-\frac{d[A]}{dt} = k^{2nd}[A][B] \quad (2-2)$$

Der Vorteil der kinetischen Untersuchungen mit Hilfe der LIF-Anordnung liegt darin, daß man das zu untersuchende Teilchen (hier beispielhaft Teilchen A) sehr selektiv und in geringen Konzentrationen nachweisen kann. Arbeitet man zudem mit einem großen Überschuß an Komponente B, so kann die Konzentration der Komponente B im Laufe der Messungen als konstant angesehen werden, so daß sich folgende Vereinfachung ergibt:

$$k^{1st} = k^{2nd}[B] \quad (2-3)$$

Mit diesem Ansatz ergibt sich dann folgende vereinfachte Differentialgleichung:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k^{1st}[A] \quad (2-4)$$

Die Lösung dieser Gleichung ergibt einen mono-exponentiellen Abfall der Teilchenkonzentration von A in Abhängigkeit von der Zeit t

$$[A] = [A]_0 \exp(-k^{1st}t) \quad (2-5)$$

Da die Fluoreszenzintensität proportional zur Teilchenkonzentration ist, ergibt sich für den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzintensität folgende Beziehung:

$$I_F = I_{F_{t=0}} \exp(-k^{1st}t) \quad (2-6)$$

Logarithmiert man die zuletzt genannte Gleichung, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Zeit.

$$\ln(I_F) = \ln(I_{F_{t=0}}) - k^{1st}t \quad (2-7)$$

D. h., eine Auftragung der logarithmierten Fluoreszenzintensität gegen die Zeit ergibt eine Gerade, deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante *pseudo-erster* Ordnung liefert. Durch Variation der Überschußkomponente B erhält man auf diese Weise unterschiedliche Werte von  $k^{1st}$ . Trägt man im letzten Schritt die ermittelten  $k^{1st}$ -Werte gegen die dazugehörigen Konzentrationen von B auf, so ergibt sich eine Gerade, deren Steigung die gesuchte Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung liefert (siehe Gleichung 2-3). Vorteilhaft bei dieser Auswertung ist die Tatsache, daß eine Kenntnis der absoluten Teilchenzahl der Komponente A nicht notwendig ist. Aus diesem Grund entfällt unter Bedingungen *pseudo-erster* Ordnung die ungenaue und schwierige Konzentrationsbestimmung von A. Die folgenden Abbildungen veranschaulichen den gerade beschriebenen Gang der Auswertung.

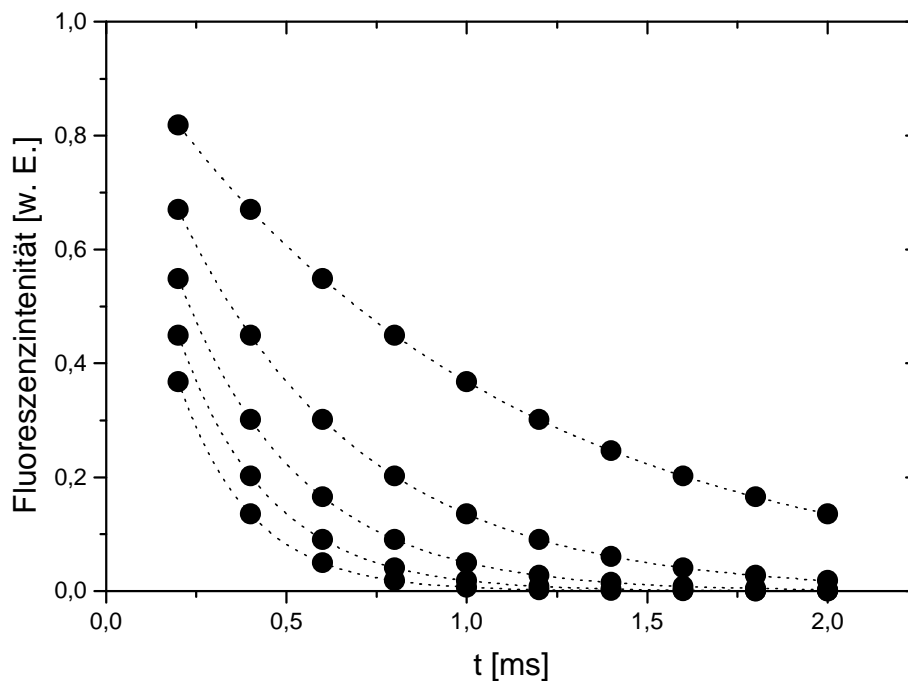


Abbildung 2.14: Fluoreszenzprofile der Teilchensorte A bei unterschiedliche Konzentrationen von B in Abhängigkeit von der Zeit

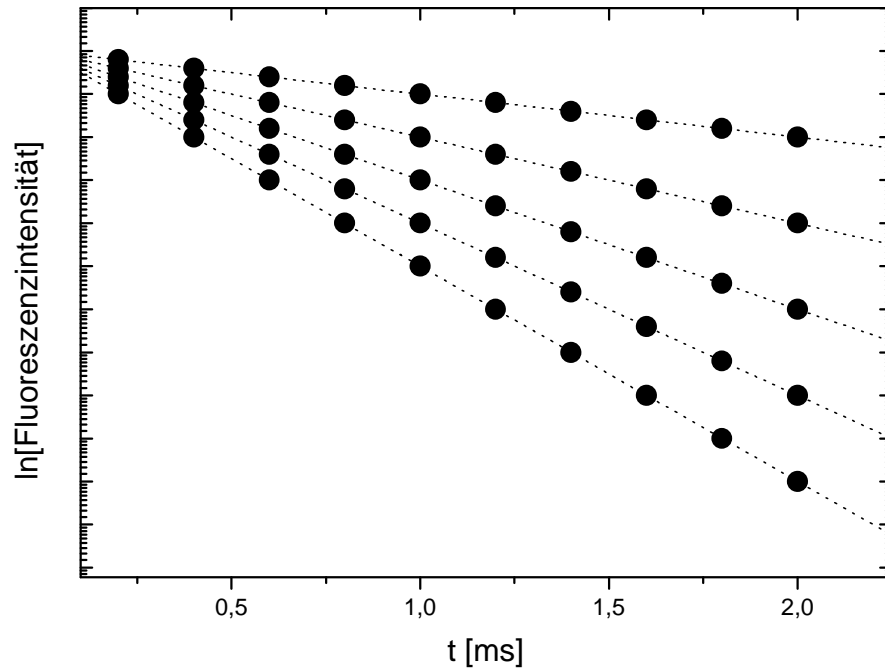


Abbildung 2.15: Auftragung der logarithmierten Fluoreszenzintensitäten von A bei unterschiedlichen Konzentrationen von B in Abhängigkeit von der Zeit. Die Steigungen der ermittelten Geraden entsprechen dem jeweiligen Wert von  $k^{1\text{st}}$ .

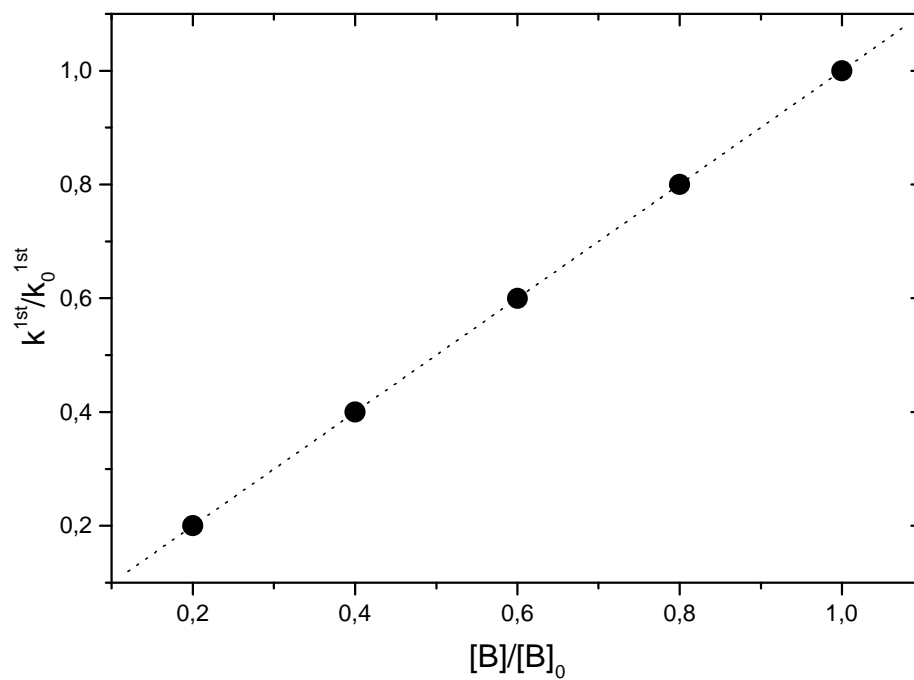


Abbildung 2.16: Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten *pseudo-erster* Ordnung gegen die Konzentration von B, jeweils in relativen Einheiten. Die Steigung der Geraden liefert unmittelbar den Wert der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung.

## 2.3.1.8 Bestimmung der Radikalstartkonzentration

Die in Kapitel 5 dargestellten Untersuchungen der Reaktionen von IO mit O und ClO erfordern die Bestimmung der Konzentration der bei der jeweiligen Photolyse gebildeten Radikale. Um diese berechnen zu können, mußte die Energiedichte für die 193 nm Photolyse in der Mitte der LIF-Zelle bestimmt werden. Dazu wurde eine „Energiekalibration“ in der Weise durchgeführt, daß die Photolyseenergie direkt vor Eintritt in die Reaktionszelle gemessen wurde und anschließend die Energie in der Zellenmitte. Auf diese Weise ließ sich eine Korrelation zwischen der in den Reaktor eingekoppelten und tatsächlich in der Zellenmitte ankommenden Photolyseenergie aufstellen. Abbildung 2.17 zeigt das Ergebnis einer solchen Kalibrationsmessung.

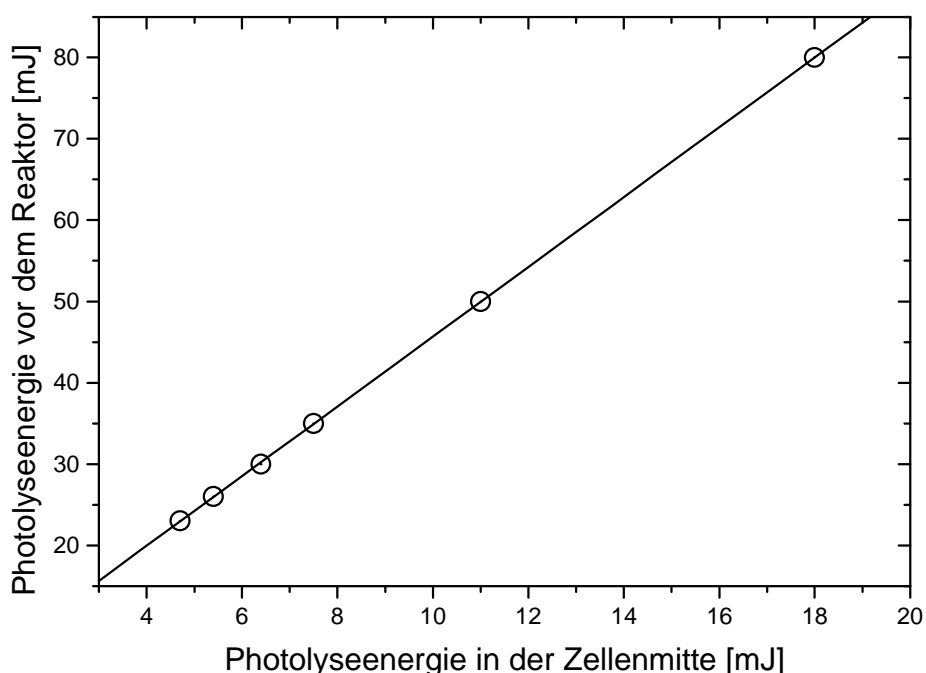


Abbildung 2.17: Korrelation zwischen der vor dem Reaktor gemessenen Photolyselaserenergie und der tatsächlich in der Reaktormitte ankommenden Photolyselaserenergie

Unter Kenntnis der Radikalvorläuferkonzentration, des Absorptionsquerschnitts des Radikalvorläufers, der Photolysefläche und der vorgegebenen Photolysewellenlänge kann somit auf die tatsächlich durch Photolyse gebildeten Radikale zurückgeschlossen werden über folgende Beziehung:

$$[\text{Rad}]_0 = [\text{Vor}]_0 \times s \times F \times \frac{E_{\text{Reaktor}} \times I}{A \times h \times c} \quad (2-8)$$

|                        |   |
|------------------------|---|
| $[\text{Rad}]_0$ :     | Anfängliche Konzentration der Radikale              |
| $[\text{Vor}]_0$ :     | Anfängliche Konzentration des Radikalvorläufers     |
| $\sigma$ :             | Absorptionsquerschnitt des Radikalvorläufers        |
| $F$ :                  | Korrelationsfaktor, bekannt aus Abbildung 2.17      |
| $E_{\text{Reaktor}}$ : | In den Reaktor eingekoppelte Photolyseenergie       |
| $\lambda$ :            | Photolysewellenlänge                                |
| $A$ :                  | Fläche des Photolyselaserstrahls in der Zellenmitte |
| $h$ :                  | Planck'sche Konstante                               |
| $c$ :                  | Lichtgeschwindigkeit im Vakuum                      |

### 3 Darstellung und Reinheit der verwendeten Chemikalien

#### 3.1 Verwendete Gase für den Betrieb der Excimer-Laser

Die für den Betrieb der Excimer-Laser verwendete Gase sowie deren Reinheit und Lieferanten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 3.1: Verwendete Gase für den Betrieb der Excimer-Laser, Reinheit nach Herstellerangaben

| Gas   | Reinheit      | Lieferant |
|---|---------------|-----------|
| Helium  | 99,996 %      | MG        |
| Neon  | 99,99 %       | MG        |
| Helium  | 99,999 %      | MG        |
| Argon   | 99,998 %      | MG        |
| Krypton   | 99,99 %       | MG        |
| Xenon   | 99,99 %       | MG        |
| HCl in Helium ( $x_{\text{HCl}}$ : 0,0489)            | 99,999/99,996 | MG        |
| F <sub>2</sub> in Helium ( $x_{\text{F}_2}$ : 0,0486) | -/99,996 %    | MG        |

MG: Messer Griesheim

#### 3.2 Reinheit der übrigen direkt eingesetzten Gase und Chemikalien

Alle übrigen Gase und Chemikalien, die keiner weiteren Reinigung unterzogen wurden, sind neben den Herstellerangaben zur Reinheit in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Tabelle 3.2: Verwendete Chemikalien, Reinheit nach Herstellerangaben

| Chemikalie  | Reinheit           | Lieferant      |
|---|--------------------|----------------|
| I <sub>2</sub>                                      | p. a., > 99,8 %    | Fluka          |
| CF <sub>3</sub> I                                   | 99 %               | ABCR           |
| N <sub>2</sub> O                                    | UHP                | MG             |
| O <sub>2</sub>                                      | 99,998 %           | MG             |
| He  | 99,999 %           | MG             |
| N <sub>2</sub>                                      | 99,999 %           | MG             |
| NO in N <sub>2</sub> , x: 0,00102                   | 99,5 % in 99,999 % | MG             |
| NaClO <sub>2</sub>                                  | 80 %               | Fluka          |
| Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O | p. a., ≥ 99 %      | Fluka          |
| NaOH  | ≥ 99 %             | Roth           |
| Cl <sub>2</sub>                                     | UHP                | MG             |
| NO <sub>2</sub> in N <sub>2</sub> , x: 0,000996     | 98 % in 99,999 %   | MG             |
| Dioxan  | p. a.              | sds            |
| Methanol  | p. a.              | Riedel-de Haën |
| synthetische Luft                                   | „scientific“       | MG             |

### 3.3 Darstellung von Ozon

Die Darstellung von Ozon erfolgte in einem kommerziellen Ozongenerator (Fischer 500 M). Dabei wurde Sauerstoff durch den Ozongenerator geleitet und anschließend das gebildete Ozon in einer mit Silicagel gefüllten Kühlfalle bei 196 K auskondensiert. Auf diese Weise ließ sich nicht umgesetzter Sauerstoff weitestgehend vom Ozon trennen. Das Ozon wurde anschließend in einen 20 l-Glaskolben expandiert und mit Stickstoff auf einen definierten Molenbruch verdünnt.

### 3.4 Darstellung von OCIO

Zur Darstellung von OCIO wurde die Synthesevorschrift von *Derby und Hutchinson* [1978] angewandt.



Dazu wurde Natriumchlorit in einer mit Glasringen gefüllten Glaskolonne vorgelegt. Die Glaskolonne hatte einen Durchmesser von 2 cm bei einer Länge von 40 cm. Um die Syntheseapparatur schliffettfrei zu halten, wurden alle Teflonschlauchverbindungen mit Rotulex-Kernen bzw. -Hülsen bestückt, die ihrerseits mit Teflondichtungen eine Gasdichtigkeit der Apparatur gewährleisten. Zur Vermeidung von Lichteinstrahlung wurde die gesamte Apparatur während der Synthese abgedunkelt. Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau der Syntheseapparatur.

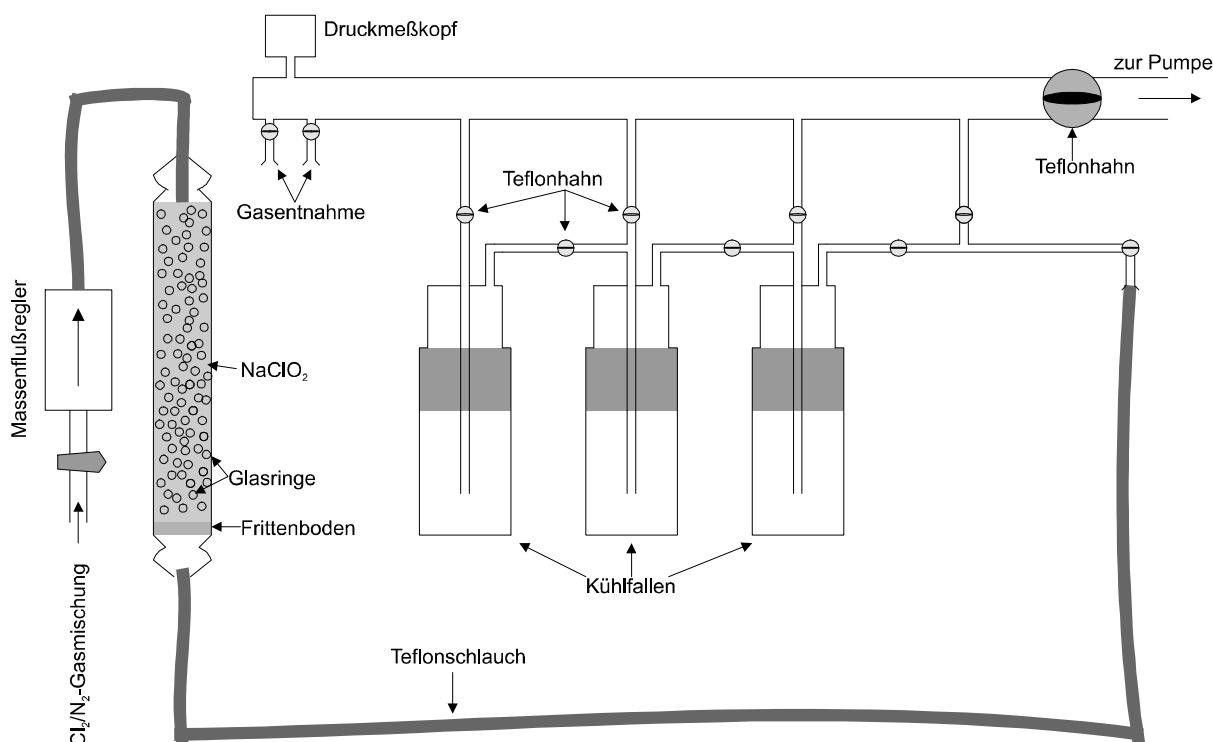
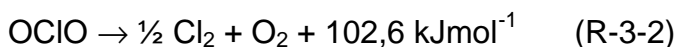


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der OCIO-Syntheseapparatur

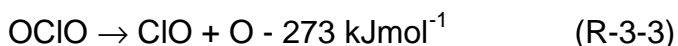


Während der Synthese ist darauf zu achten, daß der OCIO-Partialdruck 50 mbar nicht übersteigt, da es oberhalb dieses Partialdrucks zu einer explosionsartigen Zersetzung des OCIO kommt [Croce *et al.*, 2000]. Die Synthese wurde im Flußbetrieb bei 100-200 mbar durchgeführt. Das Reaktionsprodukt wurde in den Kühlfallen bei -78°C in Form von orange-roten Kristallen ausgefroren, die dann zur Erstellung von Reaktionsmischungen verwendet wurden. Die Reinheit der so erhaltenen OCIO-Mischungen wurde anschließend UV-spektroskopisch bestimmt.

Chlordioxid ist ein gelbrotes, giftiges Gas (MAK: 0,3 mg m<sup>-3</sup> bzw. 0,1 ppm) von scharfem durchdringendem Geruch, das sich durch Abkühlen leicht zu einer rotbraunen Flüssigkeit (Siedepunkt: 11°C) und bei noch stärkerer Abkühlung zu orange-roten Kristallen (Schmelzpunkt: -59°C) verdichten läßt. OCIO ist entsprechend seinem endothermen Charakter äußerst explosiv und zerfällt schon bei gelindem Erwärmen auf über 45°C, durch Schlag, am Licht oder bei Berührung mit oxidierbaren Substanzen unter heftigem Knall in Cl<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>:



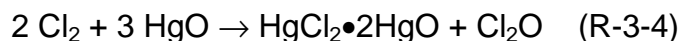
Der thermische und photochemische Zerfall von OCIO wird durch die Dissoziation



unter Zwischenbildung von ClO ausgelöst. Andere Zerfallszwischenprodukte sind ClOO, Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, wobei sich die drei letztgenannten unter geeigneten Bedingungen auch isolieren lassen [Holleman-Wiberg, 1995]. Anzumerken bleibt an dieser Stelle noch, daß das OCIO-Molekül eine C<sub>2v</sub>-Symmetrie aufweist und eines der wenigen Moleküle mit ungerader Elektronenzahl ohne Dimerisierungsneigung darstellt.

### 3.5 Darstellung von Cl<sub>2</sub>O

Die Darstellung von Cl<sub>2</sub>O erfolgte gemäß der Synthesevorschrift von *Renard und Bolker* [1976].



Für die Darstellung nach diesem Verfahren ist eine saubere Präparation des Quecksilber(II)oxids notwendig. Zu diesem Zweck wurde Quecksilbernitrat-Monohydrat (Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O) mit einem Überschuß an 1 molarer Natronlauge versetzt und das so erhaltene gelbe Quecksilber(II)oxid anschließend abfiltriert und neutral gewaschen. Der erhaltene Niederschlag wurde daraufhin bei 120°C über Nacht getrocknet. Für die Synthese von Cl<sub>2</sub>O wurde nun das HgO in einen 100 ml Rundkolben gegeben, der an die Versuchsanordnung zur OClO-Synthese angeschlossen wurde. Dieser Rundkolben wurde dann auf -78°C abgekühlt und anschließend Cl<sub>2</sub>-Gas auf das HgO aufkondensiert. Dieses Reaktantengemisch wurde dann über 3 bis 4 Tage bei -78°C zur Reaktion gebracht. Nach erfolgter Umsetzung wurde die Kühlung entfernt und die Kühlfallen der Syntheseapparatur auf -196°C heruntergekühlt, so daß das Reaktionsprodukt vollständig in die Kühlfallen einkondensiert wurde. Durch fraktionierende Destillation ließ sich nicht umgesetztes Chlor vom Cl<sub>2</sub>O abtrennen. Auch hier wurde die Reinheit der Cl<sub>2</sub>O-Reaktionsmischungen mit Hilfe der UV-Spektroskopie bestimmt.

In der Gasphase ist Cl<sub>2</sub>O ein gelbbraunes Gas, welches dann bei 2°C zu einer rotbraunen Flüssigkeit (Schmelzpunkt: -120,6°C) kondensiert. Bei der Synthese ist darauf zu achten, daß das Reaktionssystem wasserfrei zu halten ist, da Cl<sub>2</sub>O das Anhydrid der Hypochlorigen Säure darstellt und mit dieser in folgendem Gleichgewicht steht:



Als endotherme Verbindung ( $\Delta H_f = 77,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) zerfällt  $\text{Cl}_2\text{O}$  beim Erhitzen oder beim Zusammenbringen mit brennbaren Substanzen explosionsartig in seine Elemente. Nur bei Abwesenheit jeder Spur oxidierbarer Substanzen lässt es sich unzersetzt destillieren und über Wochen lagern.

## 4 Spektroskopische Untersuchungen zum IO-Radikal

Für die Untersuchungen von Reaktionen des IO-Radikals in der Gasphase mit Hilfe von spektroskopischen Verfahren ist es notwendig, geeignete Nachweismethoden für dieses Radikal zu entwickeln und die entsprechende Nachweismethodik dann speziell auf die zu untersuchende Reaktion anzuwenden. Für die Untersuchung der IO-Selbstreaktion ist eine *in-situ*-Konzentrationsbestimmung unumgänglich. Einen direkten Zusammenhang zwischen der Absorption und der Konzentration einer Spezies stellt das Lambert-Beer'sche Gesetz dar. Die Anwendung dieses Gesetzes zur Konzentrationsbestimmung setzt allerdings die genaue Kenntnis absoluter Absorptionsquerschnitte voraus, sofern die übrigen Größen wie Absorption und optische Weglänge bekannt sind bzw. gemessen werden können. Aufgrund dieser Tatsachen ergibt sich die Notwendigkeit, IO-Absorptionsquerschnitte zu bestimmen. Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Bestimmung absoluter IO-Absorptionsquerschnitte, um mit den gewonnenen Daten schließlich die IO-Selbstreaktion untersuchen zu können, die u. a. in Kapitel 5 beschrieben wird.

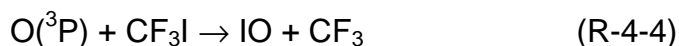
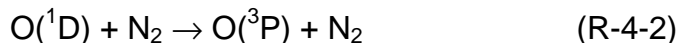
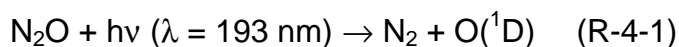
Neben der Absorption ließ sich das IO-Radikal zusätzlich sehr empfindlich mit Hilfe der Laser-Induzierten Fluoreszenz in Konzentrationsbereichen von einigen  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  nachweisen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen schließen dieses Kapitel ab.

### 4.1 IO-Absorptionsspektrum

#### 4.1.1 Darstellungsmöglichkeiten für IO-Radikale

Für die Darstellung von IO-Radikalen in gepulsten Experimenten bieten sich drei unterschiedliche Reaktionssysteme an, die sich hinsichtlich der Vorläufersubstanzen und damit auch hinsichtlich der Photolysewellenlängen unterscheiden. Zwei der Darstellungsmöglichkeiten bestehen in der Photolyse von  $\text{N}_2\text{O}$  bei 193 nm und dem

anschließenden Umsatz der gebildeten O-Atome mit I<sub>2</sub> oder CF<sub>3</sub>I zu IO-Radikalen gemäß folgenden Mechanismen:



Durch eine ausreichend hohe Badgaskonzentration ( $[\text{N}_2] > 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) wird eine schnelle Löschung der elektronisch angeregten O(<sup>1</sup>D)-Atome zu den elektronischen O(<sup>3</sup>P)-Grundzustandsradikalen innerhalb weniger Nanosekunden gewährleistet. Aus diesem Grund spielt die Parallelreaktion



keine Rolle.

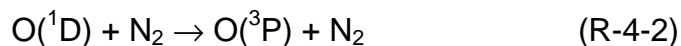
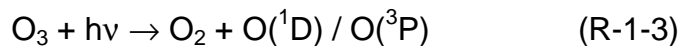
Durch Einsetzen einer genügend hohen I<sub>2</sub>- bzw. CF<sub>3</sub>I-Konzentration wird zusätzlich eine schnelle IO-Bildung gewährleistet, so daß die Konkurrenzreaktion



ebenfalls vernachlässigt werden kann.

Die in der Reaktion (R-4-3) gebildeten I-Atome rekombinieren in einer schnellen Reaktion zu I<sub>2</sub>-Molekülen [Laszlo *et al.*, 1995] und haben somit keinen Einfluß auf die gemessenen IO-Profile. Das gleiche Argument greift auch für die durch die 193 nm Photolyse von I<sub>2</sub> gebildeten I-Atome. Aufgrund des Absorptionsverhaltens von CF<sub>3</sub>I [Solomon *et al.*, 1994, Rattigan *et al.*, 1997] ist eine Kophotolyse des CF<sub>3</sub>I bei 193 nm ausgeschlossen. Für die exakte Bestimmung des IO-Absorptionsspektrums spielen Folgereaktionen von in Reaktion (R-4-4) gebildeten CF<sub>3</sub>-Radikale keine Rolle, da aufgrund der gewählten Konzentrationsverhältnisse und der gewählten Verzögerungszeiten dieser Einfluß vernachlässigt werden kann, da nur der IO-Aufbau bis zum Maximum betrachtet wurde.

Eine weitere grundsätzliche Darstellungsmöglichkeit für IO-Radikale besteht in der Umsetzung einer I<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>-Mischung bei einer Photolysewellenlänge von 248 nm entsprechend dem folgenden Reaktionsmechanismus:



Die fehlende Absorption von I<sub>2</sub>-Molekülen bei 248 nm [Calvert *et al.*, 1966, Myer *et al.*, 1970, Sander, 1986] schließt eine Photolyse dieser Moleküle aus.

Auf alle drei genannten Darstellungsmöglichkeiten wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen.

#### 4.1.2 Bestimmung des IO-Absorptionsspektrums

Problematisch bei der Bestimmung absoluter IO-Absorptionsquerschnitte ist grundsätzlich die Tatsache, daß es keine stabilen Vorläufermoleküle von IO-Radikalen gibt, aus deren Photolyse direkt ohne weitere Reaktion IO-Radikale gebildet werden. Deshalb ist eine einfache Konzentrationsbestimmung auf Grundlage der Beziehung

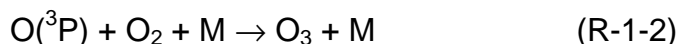
$$\Delta[\text{stabiles IO-Vorläufermolekül}] = \Delta[\text{IO}] \quad (4-1)$$

nicht möglich.

Aus diesem Grund können IO-Absorptionsquerschnitte nur indirekt bestimmt werden. Der Gedankenansatz für die Konzentrationsbestimmung einer reaktiven Spezies ist, daß eine stabile Substanz photolysiert wird und eines der Photolyseprodukte anschließend mit einer weiteren stabilen Substanz zu einem stabilen Produkt reagiert, dessen Absorptionsverhalten gut bekannt ist. Auf diese Weise läßt sich die absolute Konzentration der photolysierten Substanz und somit auch die Konzentration freier Radikale indirekt bestimmen.

4.1.2.1 Das Reaktionssystem  $\text{N}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{I}/h\nu$  ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ )

In diesem Reaktionssystem wurden die O-Atome durch Photolyse von  $\text{N}_2\text{O}$  dargestellt. Eine quantitative Bestimmung der durch Photolyse gebildeten O-Atome erfolgte durch Ersetzen von  $\text{CF}_3\text{I}$  durch  $\text{O}_2$  in der Reaktionszelle. Die anschließende Ozonbildung gemäß folgender Reaktion



wurde absorptionsspektroskopisch erfaßt. Dazu wurde das Gitter 3 der CCD-Kamera auf eine zentrale Wellenlänge von 300 nm gefahren, so daß der Wellenlängenbereich von 243 bis 353 nm einschließlich der maximalen Ozonabsorption bei 253,7 nm ( $\sigma = 1,15 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ ) [DeMore *et al.*, 1997] abgedeckt war. Als Analyselichtquelle für diese Messungen kam die Deuteriumlampe zum Einsatz. Die Abbildung 4.1 zeigt die so erhaltene zeitliche Entwicklung der Ozonabsorption zu den vorgegebenen Delay-Zeiten. Jedes Spektrum besteht dabei aus einer Mittelung von 800 Einzelexperimenten.

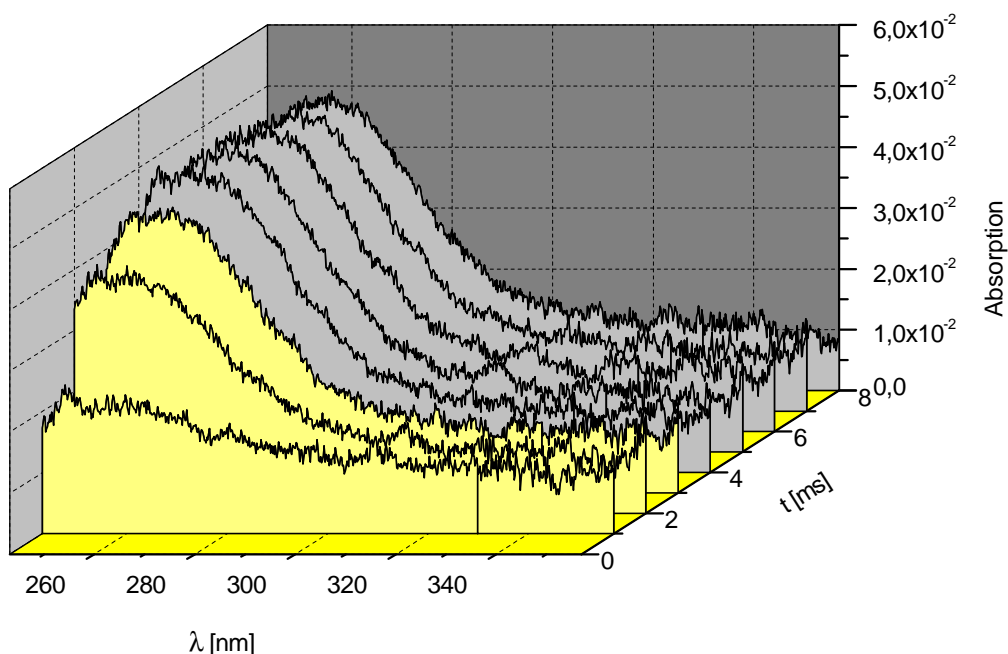


Abbildung 4.1: Zeitliche Entwicklung der Ozonabsorption im System  $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/h\nu$  ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ),  $[\text{N}_2\text{O}]$ :  $8,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{O}_2]$ :  $2,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $T$ : 270 K, Mittelung über 800 Einzelexperimente

Betrachtet man die Abbildung 4.1, so ist deutlich erkennbar, daß die Ozonabsorption ansteigt und nach 4 ms einen konstanten Wert erreicht. Aufgrund der konstanten Absorption bei höheren Delay-Zeiten kann somit unter Zuhilfenahme des Lambert-Beer'schen Gesetzes auf die gebildete Ozon-Menge und somit letztlich auf die durch N<sub>2</sub>O-Photolyse gebildete O-Atom-Konzentration zurückgeschlossen werden.

Die Konkurrenzreaktion



konnten aufgrund der gewählten O<sub>2</sub>-Konzentration und bedingt durch die relativ geringe Geschwindigkeitskonstante von  $k_{\text{O}+\text{O}_3} = 8,0 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [DeMore *et al.*, 1997] vernachlässigt werden.

Anschließend wurde an Stelle des Sauerstoffs CF<sub>3</sub>I durch die Zelle geleitet. Die Deuteriumlampe wurde durch die Xe-Lampe ersetzt und das Gitter 3 auf eine zentrale Wellenlänge von 530 nm gefahren. Unter sonst identischen Bedingungen wurde die gleiche Messung wie zuvor beschrieben nochmals durchgeführt und IO-Absorptionsspektren in Abständen von 20 µs aufgenommen. Durch die Wahl dieser kleinen Delay-Zeit ist sichergestellt, daß das Maximum der IO-Menge exakt bestimmt wurde.

Laut Gilles *et al.* [1996] beträgt die IO-Ausbeute aus der Reaktion von O(<sup>3</sup>P) mit CF<sub>3</sub>I unabhängig von der Temperatur  $0,86 \pm 0,06$ , so daß der IO-Absorptionsquerschnitt auf der Grundlage des Lambert-Beer'schen Gesetzes über folgende Beziehung berechnet werden kann:

$$\frac{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)}{[\text{O}] \times 0,86 \times l} = \sigma_{\text{IO}} \quad (4-2)$$

mit:  $\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$ : gemessene Absorption, [O]: anfängliche O-Atom-Menge aus N<sub>2</sub>O-Photolyse, l: Absorptionsweglänge

Die folgende Abbildung zeigt ein auf diese Weise erhaltenes IO-Absorptionsspektrum bei einer Temperatur von 270 K.



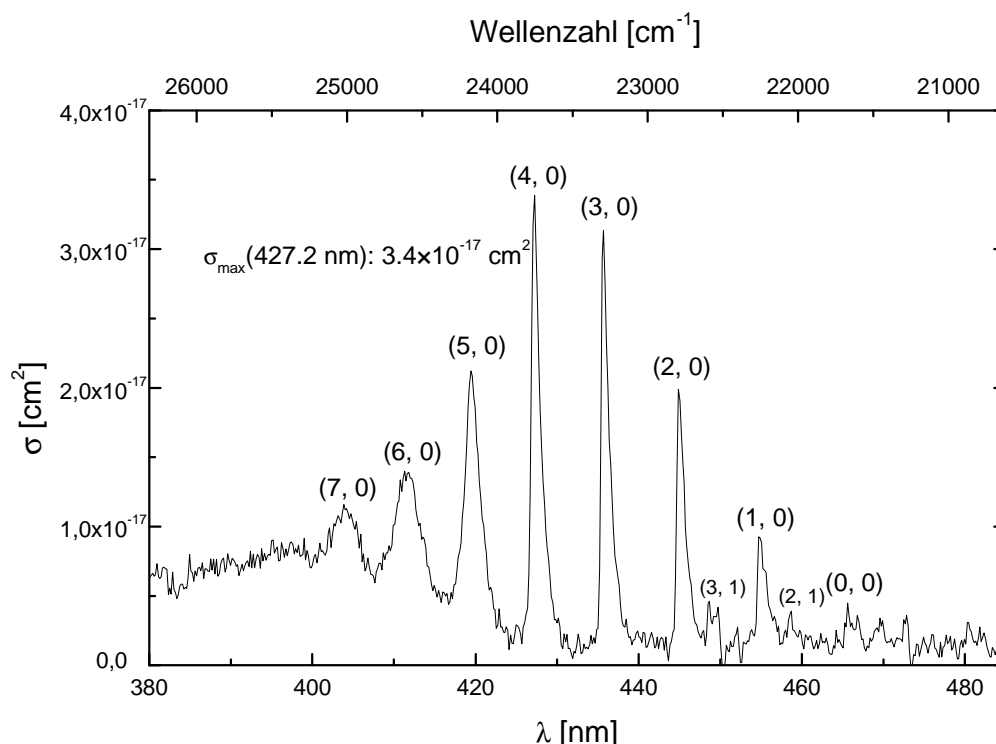


Abbildung 4.2: IO-Absorptionsspektrum ( $A^2\Pi \leftarrow X^2\Pi$ -Übergang); Reaktionssystem:  $\text{N}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{I}/h\nu$  ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ),  $[\text{N}_2\text{O}]: 8,52 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{CF}_3\text{I}]: 2,13 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $T: 270 \text{ K}$ ,  $p: 500 \text{ mbar}$ , aufgenommen  $75 \mu\text{s}$  nach der Photolyse mit Zuordnung der Absorptionsbanden nach Coleman *et al.* [1948], Mittelung über 1000 Einzelerperimente

Betrachtet man Abbildung 4.2, so erkennt man unterhalb von 400 nm eine kontinuierliche Absorption, die sich dann oberhalb von 410 nm in scharfe, schwingungsaufgelöste Absorptionsbanden bis hinauf zu 470 nm auflösen lässt. Innerhalb dieser 60 nm fallen von der (0, 0) bis zur (7, 0)-Bande, die dem  $A^2\Pi \leftarrow X^2\Pi$ -Übergang zugeschrieben werden können, zusätzlich heiße Vibrationsbanden wie die (3, 1)- und die (2, 1)-Banden.

Auf diese Weise wurden die IO-Absorptionsspektren bei insgesamt 5 verschiedenen Temperaturen bestimmt, wobei die Bestimmung der O-Atom-Menge ebenfalls temperaturabhängig über das Reaktionssystem  $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/h\nu$  erfolgte (s. o.).

Eine Zusammenfassung der erhaltenen Absorptionsmaxima bei 427,2 nm in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Tabelle 4.1 gegeben; Abbildung 4.3 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts im Maximum der (4, 0)-Bande des IO-Radikals.

Tabelle 4.1: Ermittelte temperaturabhängige Absorptionsquerschnitte des IO-Radikals im Maximum der (4, 0)-Bande bei 427,2 nm

| T [K] | $\sigma_{\max}(\text{IO}) [\text{cm}^2]$ |
|-------|--|
| 233   | $(3,4 \pm 0,8) \times 10^{-17}$          |
| 250   | $(3,9 \pm 0,9) \times 10^{-17}$          |
| 270   | $(3,4 \pm 0,8) \times 10^{-17}$          |
| 293   | $(3,9 \pm 1,1) \times 10^{-17}$          |
| 308   | $(3,8 \pm 1,0) \times 10^{-17}$          |

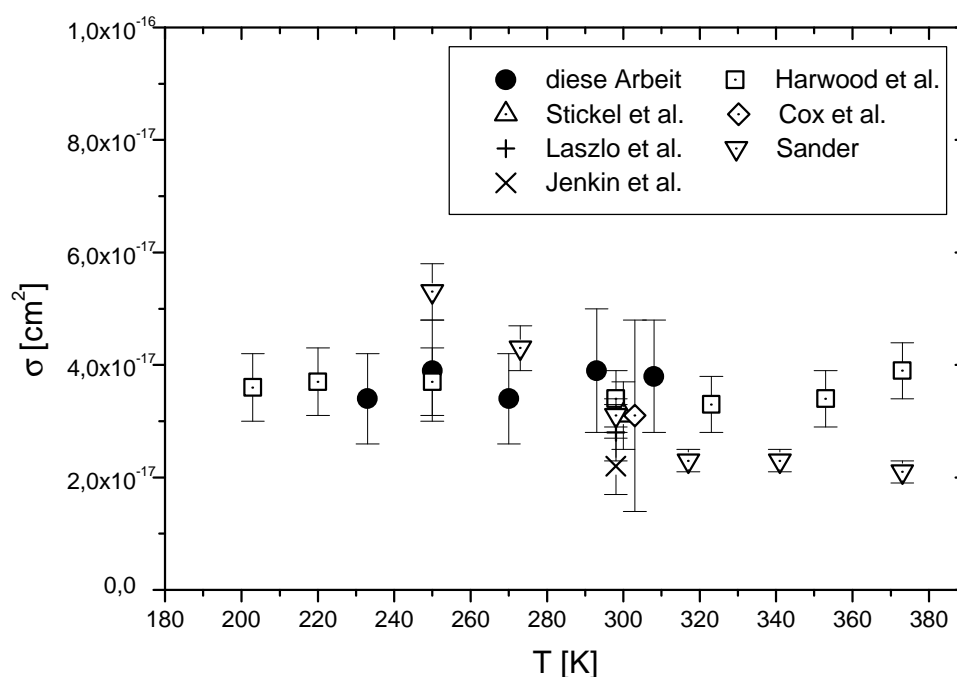


Abbildung 4.3: Absorptionsquerschnitt des IO-Radikals im Maximum der (4, 0)-Bande als Funktion der Temperatur und Vergleich mit in der Literatur veröffentlichten Daten

Aus Abbildung 4.3 und Tabelle 4.1 geht hervor, daß die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten IO-Absorptionsquerschnitte im Maximum der (4, 0)-Bande keine Temperaturabhängigkeit aufweisen. Als Mittelwert wird hier für diese Arbeit ein Wert von  $(3,7 \pm 0,9) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  angegeben und für die weiteren Untersuchungen verwendet (siehe Kapitel 5).

Der im Rahmen dieser Arbeit ermittelte temperaturunabhängige Absorptionsquerschnitt im Maximum der (4, 0)-Bande steht in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten von *Harwood et al.* [1997], die einen temperaturunabhängigen Absorptionsquerschnitt von  $(3,6 \pm 0,5) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  für das Maximum der (4, 0)-Bande bei 427,2 nm erhielten (siehe Abbildung 4.3). Der hier ermittelte Absorptionsquerschnitt des IO-Radikals bei Zimmertemperatur liegt innerhalb seiner Fehlergrenzen ebenfalls im Bereich der Werte früherer Messungen, wobei die hier bestimmten Werte um maximal 37% höher liegen.

*Cox et al.* [1983] haben den IO-Absorptionsquerschnitt mit Hilfe einer modular arbeitenden Absorptionsanordnung bestimmt, wobei die IO-Radikale durch Photolyse von  $\text{CH}_3\text{I}$  bei 254 nm oder von  $\text{I}_2$  bei 570 nm und anschließendem Umsatz der I-Atome mit  $\text{O}_3$  dargestellt wurden. Für die Bestimmung des Absorptionsquerschnitts setzten sie die photolysierte  $\text{CH}_3\text{I}$ -Menge in Korrelation mit der gebildeten IO-Menge und bestimmten auf diese Weise das Maximum der IO-Absorption bei 426,9 nm zu  $(3,1^{+2,0}_{-1,5}) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ .

In den Arbeiten von *Jenkin et al.* [1985] erfolgte die Bestimmung des IO-Absorptionsspektrums ebenfalls mit einer modular arbeitenden Absorptionsanordnung. Die Darstellung der IO-Radikale wurde durch die Photolyse von  $\text{NO}_2$  und anschließendem Umsatz der  $\text{O}(^3\text{P})$ -Atome mit  $\text{I}_2$ -Molekülen gewährleistet. Die Bestimmung der Photodissoziationsrate der  $\text{NO}_2$ -Moleküle geschah dabei in separaten Experimenten ohne  $\text{I}_2$ -Zusatz. Anschließend erfolgte die IO-Konzentrationsbestimmung unter Kenntnis der  $\text{NO}_2$ - und  $\text{I}_2$ -Konzentration sowie unter Kenntnis der  $\text{NO}_2$ -Photolyserate. Das Maximum der IO-Absorption wurde in diesen Experimenten ebenfalls bei 426,9 nm beobachtet und zu  $(2,2 \pm 0,5) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  bestimmt.

Problematisch bei diesen zuletzt genannten Arbeiten sind zwei Tatsachen. Zum einen besteht eine gewisse Unsicherheit hinsichtlich der genauen Bestimmung der IO-Konzentration bedingt durch die Möglichkeit von Folge- und Parallelreaktionen. So war bei den Arbeiten von *Jenkin et al.* [1985] während der Untersuchungen intrinsisch  $\text{NO}_2$  und bedingt durch die  $\text{NO}_2$ -Photolyse auch instantan  $\text{NO}$  im Reaktionssystem vorhanden. Aus diesem Grund dürfte die IO-Konzentration als zu hoch angesehen werden. Bei den Untersuchungen von *Cox et al.* [1983] erfolgte

eine  $\text{CH}_3\text{I}$ -Photolyse zu  $\text{CH}_3$ -Radikalen und I-Atomen. Dabei stand den  $\text{CH}_3$ -Radikalen die Möglichkeit einer Reaktion mit  $\text{O}_2$  zum Methylperoxid  $\text{CH}_3\text{O}_2$  offen, die in dieser Arbeit auch beschrieben wird. Für den Abbau der  $\text{CH}_3\text{O}_2$ -Radikale wurde nur die Selbstreaktion der Peroxiradikale zu Formaldehyd und Methanol in Betracht gezogen, die von *Niki et al.* [1981] untersucht wurde. Grundsätzlich sollten aber auch IO-Radikale, in Analogie zu ClO-Radikalen, mit  $\text{CH}_3\text{O}_2$  reagieren können und somit einen zusätzlichen Beitrag zum IO-Verlust leisten, so daß auch hier die IO-Konzentration eher als obere Grenze betrachtet werden sollte. Bedingt durch das in dieser Arbeit verwendete Reaktionssystem können solche schnellen Folgereaktionen, die einen Einfluß auf die IO-Bildung nehmen, ausgeschlossen werden, da die Möglichkeit einer  $\text{CF}_3$ -Chemie erst nach dem Erreichen des IO-Maximums eintreten kann. Außerdem ist durch die Wahl einer hohen  $\text{CF}_3\text{I}$ -Konzentration sichergestellt, daß alle photolytisch gebildeten O-Atome schnell und quantitativ mit dem  $\text{CF}_3\text{I}$  zu IO abreagieren.

*Sander* [1986] untersuchte das Reaktionssystem  $\text{O}_2/\text{I}_2$  zur Bestimmung des IO-Absorptionsspektrums und ermittelte einen Absorptionskoeffizienten von  $(3,1 \pm 0,3) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  bei 427,2 nm und 298 K. Die Reaktion von photolytisch gebildeten O-Atomen mit molekularem Sauerstoff zu  $\text{O}_3$  ohne  $\text{I}_2$ -Zusatz und anschließendem spektroskopischem Nachweis des Ozons diente dabei als quantitative Nachweismethode der photolytisch dargestellten O-Atome. Bei den Untersuchungen zur Aufnahme des IO-Absorptionsspektrums wurde dann allerdings die Reaktion von O-Atomen mit  $\text{O}_2$ -Molekülen nicht berücksichtigt, so daß es zu einer Überbewertung der anfänglichen IO-Menge kam und somit letztlich zu einer Unterbewertung des Absorptionsquerschnitts.

*Stickel et al.* [1988] bestimmten den IO-Absorptionsquerschnitt der (4, 0)-Bande mit Hilfe einer Anordnung aus Laserphotolyse/Laserabsorption bei 298 K und einer Wellenlänge von 427,2 nm zu  $(3,1 \pm 0,6) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ . O-Atome wurden dabei durch die Photolyse von  $\text{O}_3$  bei 248 nm dargestellt, die anschließend mit  $\text{I}_2$  zu IO-Radikalen reagierten. Auch in dieser Arbeit wurde die Reaktion von  $\text{O} + \text{O}_2$  außer acht gelassen, so daß es auch hier zu einer Konzentrationsüberbewertung anfänglicher IO-Radikale kam, was sich dann wiederum in einem zu klein ermittelten Absorptionsquerschnitt widerspiegelt.

Aufgrund des in dieser Arbeit verwendeten Reaktionssystems ( $\text{CF}_3\text{I}/\text{N}_2\text{O}$ ) für die Bestimmung von IO-Absorptionsquerschnitten konnte das Problem der  $\text{O} + \text{O}_2$ -Konkurrenzreaktion hier nicht auftreten, so daß der im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Absorptionsquerschnitt der (4, 0)-Bande als zuverlässiger angesehen werden sollte.

*Laszlo et al.* [1995] untersuchten das Absorptionsverhalten des IO-Radikals bei 298 K und bestimmten den Absorptionsquerschnitt der (4, 0)-Bande bei 427,2 nm zu  $(2,8 \pm 0,5) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ . Für die Aufnahme des Spektrums nutzten sie das System  $\text{I}_2/\text{N}_2\text{O}$ , wobei die Abnahme der  $\text{I}_2$ -Absorption in direktem Zusammenhang mit der IO-Konzentration gesetzt wurde und auf diese Weise der Absorptionsquerschnitt ermittelt werden konnte. Problematisch bei diesen Untersuchungen könnte sich die Tatsache ausgewirkt haben, daß *Laszlo et al.* das Spektrum sukzessive aufbauen mußten. Dabei können sich kleine Veränderungen der experimentellen Bedingungen sehr empfindlich auf das Resultat niedergeschlagen haben, was den Unterschied bzgl. der Absorptionsquerschnitte der Arbeit von *Laszlo et al.* verglichen mit dem in dieser Arbeit ermittelten erklären könnte. Des weiteren bleibt in der Arbeit von *Laszlo et al.* [1995] der durch die 193 nm-Photolyse bedingte Abfall der  $\text{I}_2$ -Konzentration unberücksichtigt.

Neben den in dieser Arbeit ermittelten temperaturabhängigen Absorptionsquerschnitten sind in der Literatur nur zwei weitere Arbeiten veröffentlicht, die ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit des IO-Absorptionsspektrums untersuchten (siehe Abbildung 4.3). Sowohl in dieser Arbeit als auch in der von *Harwood et al.* [1997] wurde kein temperaturabhängiges Verhalten des IO-Absorptionsquerschnitts festgestellt. Allerdings zeigen Arbeiten von *Sander* [1986] ein stark temperaturabhängiges Absorptionsverhalten, wobei der Absorptionsquerschnitt der (4, 0)-Bande von  $2,1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  bei 373 K auf  $5,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  bei 250 K ansteigt.

4.1.2.2 Das Reaktionssystem  $\text{I}_2/\text{N}_2\text{O}/h\nu$  ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ )

Das Reaktionssystem  $\text{I}_2/\text{N}_2\text{O}$  bereitet einige Schwierigkeiten hinsichtlich der Bestimmung von IO-Absorptionsquerschnitten, da  $\text{I}_2$  bei 193 nm eine merkliche Absorption aufweist [Myer *et al.*, 1970] und somit unvermeidlich neben dem  $\text{N}_2\text{O}$  photolysiert wird. Diese Tatsache erschwert eine genaue IO-Konzentrationsbestimmung. Aus diesem Grund wurde dieses System zur Bestimmung von IO-Absorptionsspektren und -querschnitten nicht weiter in Betracht gezogen.

4.1.2.3 Das Reaktionssystem  $\text{O}_3/\text{I}_2/h\nu$  ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ )

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit für IO-Radikale ist das bereits erwähnte System  $\text{O}_3/\text{I}_2/h\nu$  ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ). Vorteilhaft bei diesem Reaktionssystem ist die Tatsache, daß die anfängliche IO-Konzentration direkt in Korrelation zur photolysierten  $\text{O}_3$ -Menge gesetzt werden kann gemäß der folgenden Beziehung:

$$\Delta[\text{O}_3] = \Delta[\text{IO}] \quad (4-3).$$

D. h. durch die Bestimmung eines  $\text{O}_3$ -Verlustes und gleichzeitiger Messung eines IO-Aufbaus läßt sich direkt auf die initiale IO-Menge zurückschließen.

Außerdem spielt die Photolyse von  $\text{I}_2$ -Molekülen, wie bereits erwähnt, bei dieser Wellenlänge keine Rolle. Bei diesem Reaktionssystem muß allerdings berücksichtigt werden, daß die Quantenausbeute für IO-Radikale dem Wert zwei entspricht, da die IO-Radikale in diesem System wie folgt gebildet werden:



Allerdings zeigten im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Experimente, daß dieses System eine Dunkelreaktion aufweist. Leitet man eine Mischung aus  $\text{O}_3$  und  $\text{I}_2$  durch das Gasdosiersystem in den Reaktor, so reagiert dieses System ohne Initialisierung durch den Excimer-Laser bereits zu einem Produkt, das eine starke, kontinuierliche

Absorption unterhalb 340 nm aufweist. Die Abbildung 4.4. zeigt eine zeitliche Entwicklung dieses Verhaltens.

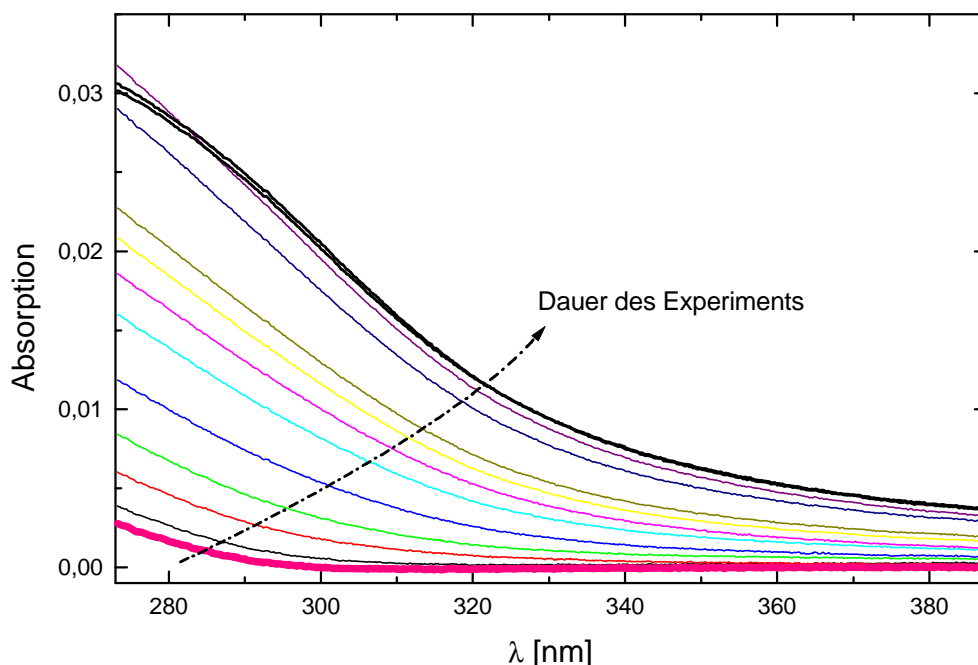


Abbildung 4.4: Zeitliches Verhalten der Absorption einer  $O_3/I_2$ -Mischung ohne Photolyse im Reaktor  
Die einzelnen Spektren wurden im Abstand von 1 min. aufgenommen.

Die unterste, dicker gezeichnete Linie in dieser Abbildung zeigt ein reines  $O_3$ -Teilspektrum ohne  $I_2$ -Zusatz. Anschließend wurde der  $I_2$ -Zufluß geöffnet und daraufhin im Abstand von 60 Sekunden wiederum Absorptionsspektren gemessen, ohne den Gesamtfluß und die Konzentrationen der einzelnen Systemkomponenten zu unterbrechen bzw. zu ändern. Betrachtet man Abbildung 4.4, so erkennt man ein merkliches Anwachsen der Absorption, die nicht auf eine reine  $O_3$ -Absorption zurückgeführt werden kann. Selbst wenn der Gaszufluß in den Reaktor gestoppt und die Zelle über mehrere Minuten abgepumpt wird, ist kein Rückgang der Absorption zu erkennen. Die beiden oberen, dicker gezeichneten Linien stellen das Absorptionsverhalten nach Evakuieren dar. Diese Befunde deuten darauf hin, daß sich ein stabiles Produkt auf die Zellenfenster niederschlägt.

Laut *Holleman-Wiberg* [1995] und *Cotton-Wilkinson* [1966] entsteht bei der Einwirkung von Ozon auf Iod das Tetraiodnonaoxid  $I_4O_9$ , welches als hellgelber, hygroskopischer Festkörper gewonnen werden kann. Diese Verbindung könnte die

beobachtete Absorption erklären. Allerdings sei an dieser Stelle angemerkt, daß über die Struktur des  $I_4O_9$  recht wenig bekannt ist [Wikjord *et al.*, 1980]. Es wird vermutet, daß es sich bei dem  $I_4O_9$  um ein Iod-Triiodat handelt, gleichzeitig wird aber beschrieben, daß es sich bei dieser Substanz um ein Addukt aus  $I_2O_4 \bullet I_2O_5$  handeln könnte.

Problematisch erscheint das beobachtete Absorptionsverhalten in zweierlei Hinsicht. Zum einen wird die tatsächlich in den Reaktor eintretende Photonenanzahl bei der Photolysewellenlänge von  $\lambda = 248$  nm trotz konstanter Photolyselaserenergie mehr und mehr reduziert, so daß keine exakten Rückschlüsse auf die tatsächlich photolysierten  $O_3$ -Moleküle getroffen werden können und somit eine genaue Quantifizierung der IO-Menge nicht gewährleistet ist. Außerdem stört die ansteigende Absorption um 280 nm die genaue Bestimmung eines  $\Delta O_3$ -Wertes, der ebenfalls für die Bestimmung der photolysierten  $O_3$ -Menge heranzuziehen wäre. Zum anderen wächst die Absorption auf der langwelligen Seite des Spektrums ebenfalls an. Betrachtet man Abbildung 4.2, so erkennt man, daß das IO-Molekül bereits ab 380 nm absorbiert. Somit würde es ebenfalls zu einer Fehlbestimmung von Absorptionsquerschnitten des IO-Radikals kommen.

Aus diesen Gründen wurde das Reaktionssystem  $I_2/O_3$  sowohl für die absorptionsspektroskopischen als auch für die kinetischen Messungen mit Hilfe der CCD-Kamera nicht weiter in Betracht gezogen.

## 4.2 IO-Nachweis mit Hilfe der Laser-Induzierten Fluoreszenz

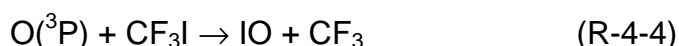
Anders als von den Halogenmonoxid-Radikalen der höheren Perioden im Periodensystem der Elemente ist vom IO-Radikal bekannt, daß es zur Fluoreszenz angeregt werden kann [Bekooy *et al.*, 1983; Inoue *et al.*, 1983; Turnipseed *et al.*, 1995]. Der Vorteil bei der Anwendung der LIF-Technik für kinetische Untersuchungen des IO-Radikals gegenüber der Anwendung der Absorption liegt darin, daß mit sehr viel geringeren Konzentrationen gearbeitet werden kann. Aus diesem Grund können kinetische Experimente unter Bedingungen *pseudo-erster*



Ordnung durchgeführt werden, die die Auswertung der ermittelten Daten deutlich vereinfacht (siehe Kapitel 2).

#### 4.2.1 Fluoreszenzanregungsspektren des IO-Radikals

IO-Radikale wurden für den Nachweis mit Hilfe der LIF über die beiden folgenden Reaktionen dargestellt:



Die  $\text{O}(^3\text{P})$ -Atome wurden dabei durch die gepulste Excimer-Laser Photolyse von  $\text{O}_3$  bei 248 nm oder  $\text{N}_2\text{O}$  bei 193 nm in Stickstoff dargestellt. Photolytisch gebildete  $\text{O}(^1\text{D})$ -Atome wurden durch das Badgas zu den elektronischen  $\text{O}(^3\text{P})$ -Grundzustandsatomen innerhalb von ca. 15 ns gelöscht. Durch die Wahl verschiedener Reaktionssysteme zur IO-Darstellung ist sichergestellt, daß nur IO-Radikale detektiert wurden.

Die Aufnahme der Fluoreszenzanregungsspektren des IO-Radikals erfolgte in einem Wellenlängenbereich von 427 bis 468 nm. Dieser spektrale Bereich war problemlos mit einem Excimer-Laser gepumpten Dye-Laser unter Verwendung der Laserfarbstoffe Stilben 3 und Coumarin 2 (siehe Kapitel 2) zugänglich. Die Schrittweite des Farbstofflasers betrug 0,002 nm bei einer Pulsdauer von ca. 10 ns. Die Gesamtfluoreszenz der einzelnen Schwingungsbanden des IO-Radikals wurde senkrecht zu den Laserstrahlen durch ein Linsensystem und einen Langpaßfilter (GG 495/3, Fa. Schott) auf den Photomultiplier fokussiert. Die Verwendung des Langpaßfilters ist notwendig, um unerwünschte Streustrahlung des Farbstofflasers vom Detektionssystem fernzuhalten. Aufgrund der kurzen Lebensdauer des  $\text{A}^2\Pi$ -Zustandes des IO-Radikals von  $< 20$  ns [Turnipseed et al., 1995] kann das Fluoreszenzlicht nicht allein durch geschickte Wahl der experimentellen Bedingungen vom Streulicht des Farbstofflasers getrennt werden. Erst durch Verwendung des Langpaßfilters ist eine ausreichend gute Trennung gewährleistet. Durch Variation der Anregungswellenlänge und Detektion der emittierten Gesamtfluoreszenzstrahlung der einzelnen Vibrationsbanden wurden die Fluoreszenzan-

regungsspektren der (4, 0)-, (3, 0)-, (2, 0)-, (0, 0)- und (2, 1)- Banden aufgenommen. Die dargestellten Spektren sind dabei nicht korrigiert auf das Transmissionsverhalten des verwendeten Langpaßfilters und auf die spektrale Empfindlichkeit des Detektionssystems.

Die Abbildungen 4.5 bis 4.9 zeigen die erhaltenen Fluoreszenzanregungsspektren des  $A^2\Pi \leftarrow X^2\Pi$ -Übergangs des IO-Radikals.

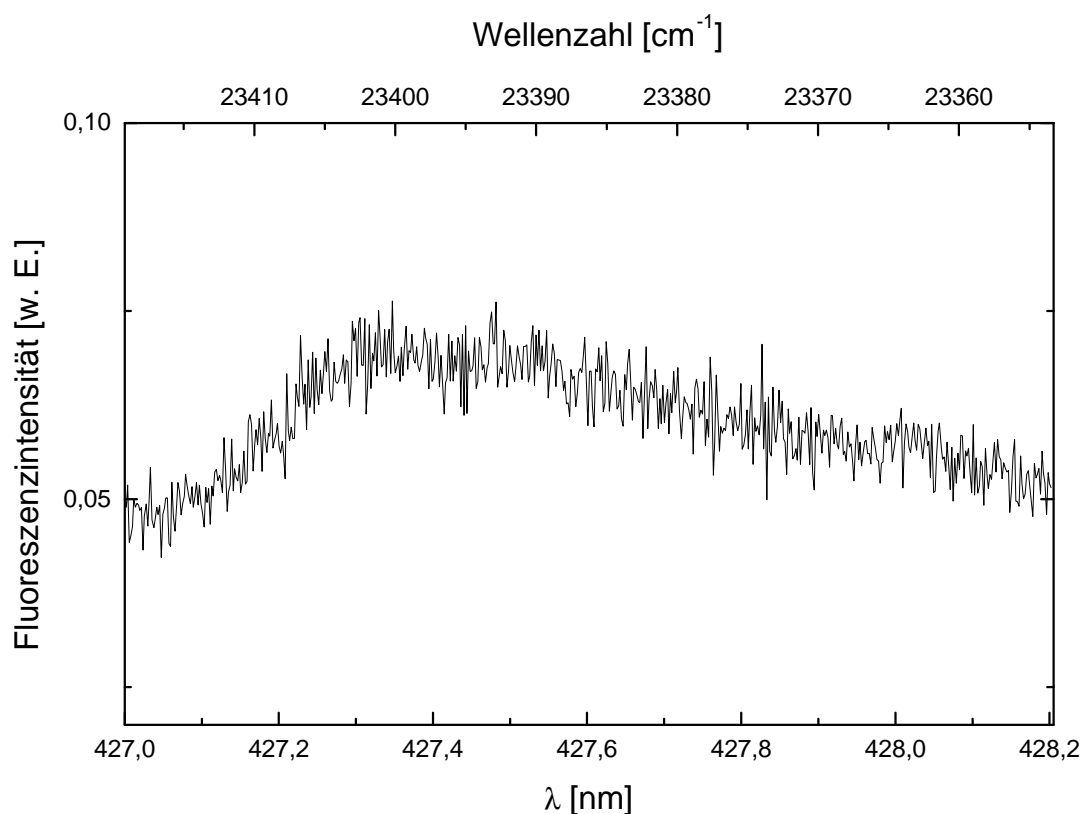
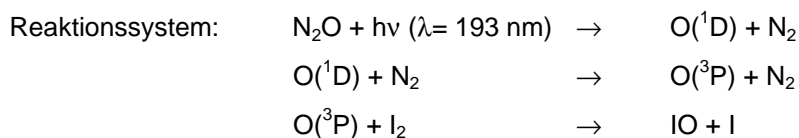


Abbildung 4.5: Fluoreszenzanregungsspektrum des IO-Radikals, (4←0)-Übergang



$$[\text{N}_2\text{O}]: 1,45 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}, [\text{I}_2]: 4,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$$

Farbstofflaser-Stepweite: 0,002 nm, Photolysefrequenz: 4 Hz;

$\Delta t_{\text{Delay}}$ : 1 ms,  $\Delta t_{\text{Gate}}$ : 0 ns, Width: 60 ns, Filter: GG 495/3

T: 286 K, p: 80 Torr ( $\text{N}_2$ ), Mittelung über 50 Pulse

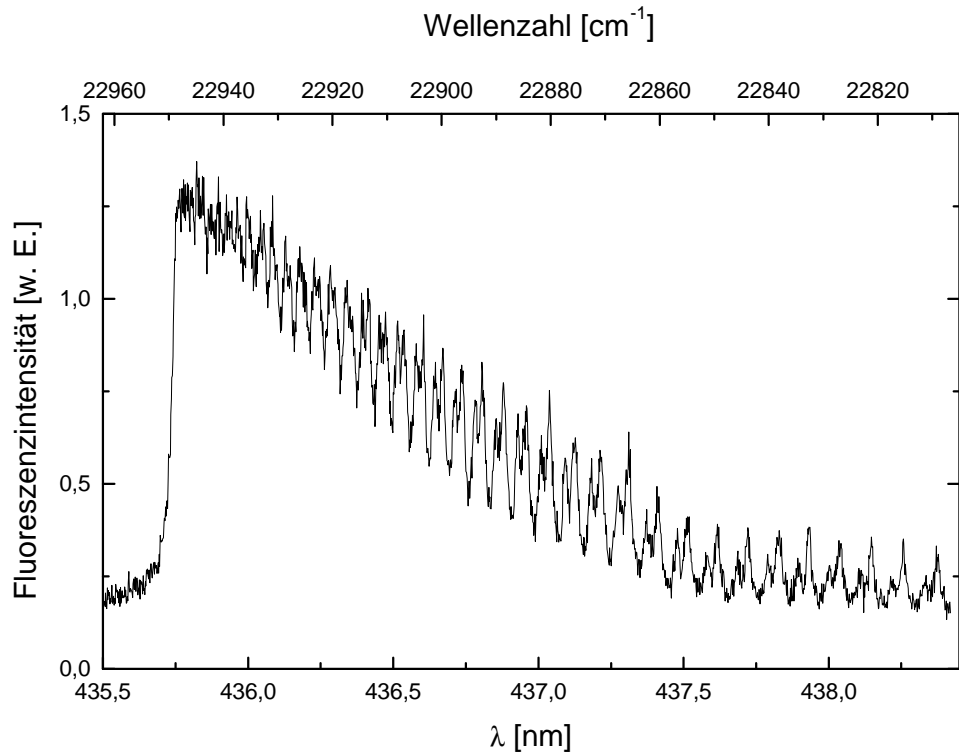


Abbildung 4.6: Fluoreszenzanregungsspektrum des IO-Radikals,  $(3\leftarrow 0)$ -Übergang, gleiche Versuchsbedingungen wie für die Aufnahme der  $(4\leftarrow 0)$ -Bande, allerdings nur 20 Mittelungen

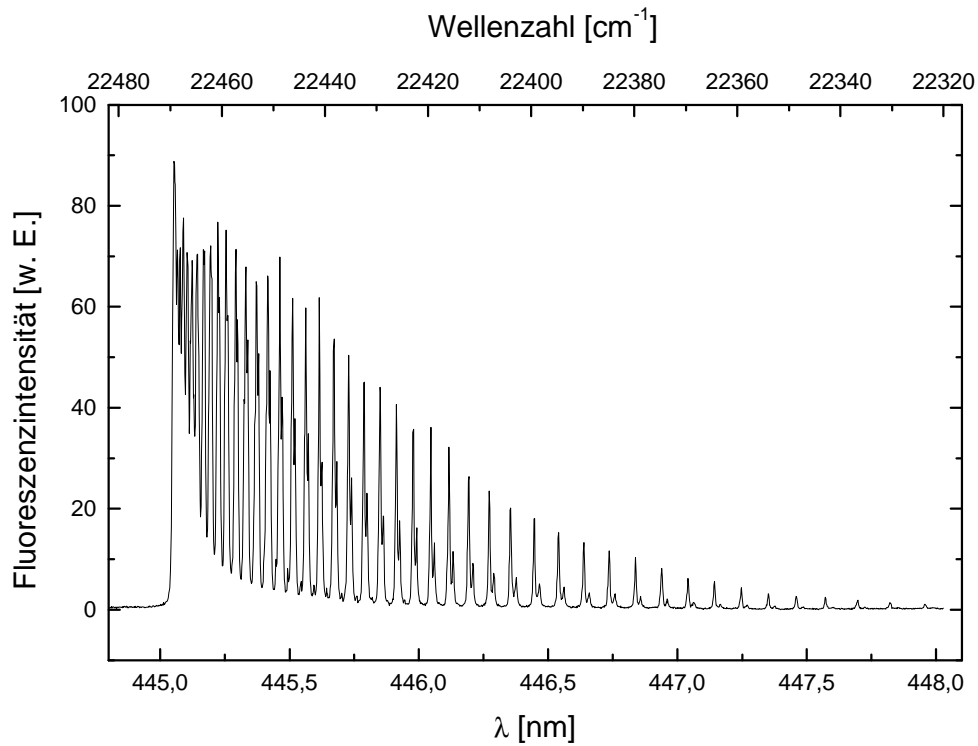


Abbildung 4.7: Fluoreszenzanregungsspektrum des IO-Radikals,  $(2\leftarrow 0)$ -Übergang, Meßbedingungen siehe Abbildung 4.6

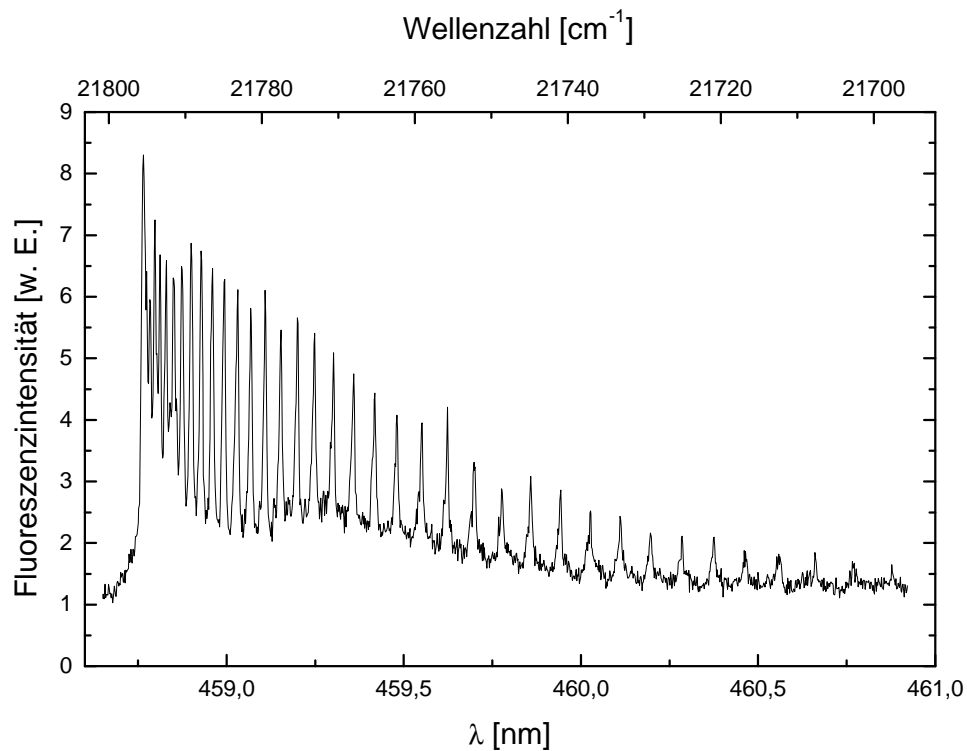


Abbildung 4.8: Fluoreszenzanregungsspektrum des IO-Radikals,  $(2 \leftarrow 1)$ -Übergang, Meßbedingungen siehe Abbildung 4.6

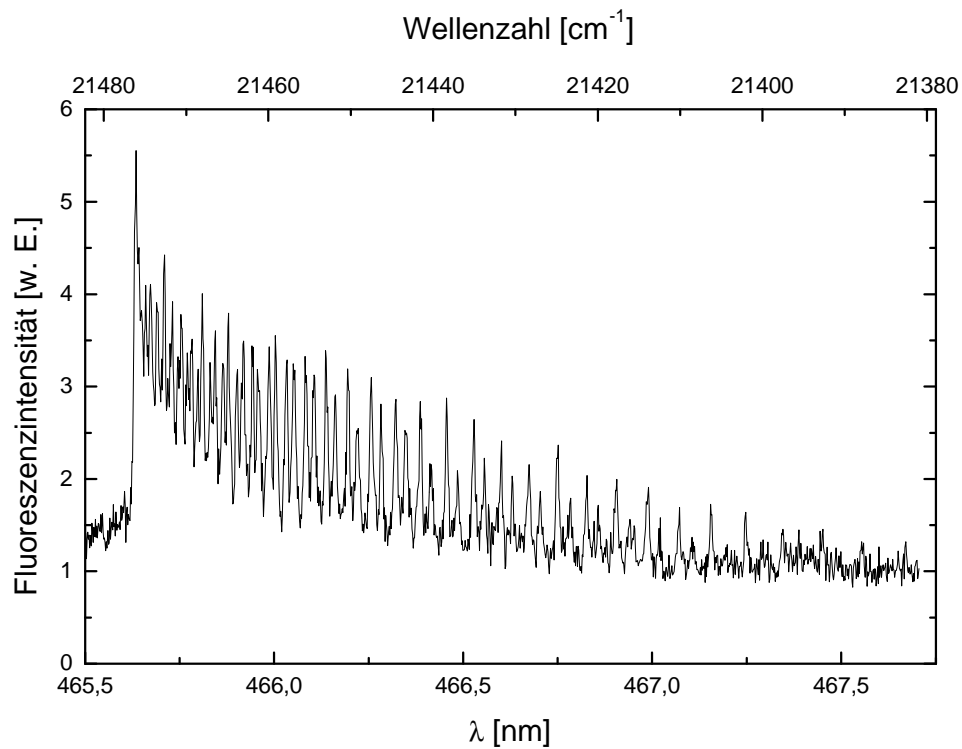


Abbildung 4.9: Fluoreszenzanregungsspektrum des IO-Radikals,  $(0 \leftarrow 0)$ -Übergang, Meßbedingungen siehe Abbildung 4.6

Wie den Abbildungen 4.5 bis 4.9 zu entnehmen ist, sind die einzelnen Vibrationsbanden sehr gut voneinander getrennt; die Fluoreszenzintensität der einzelnen Banden unterscheiden sich aber sehr stark. Um einen qualitativen Vergleich bzgl. der Intensitäten machen zu können, sind die dargestellten Spektren auf das Maximum der (2, 0)-Bande skaliert. Weiterhin erkennt man, daß das Fluoreszenzanregungsspektrum der (2, 0)-Bande eine sehr deutliche Rotationsauflösung aufweist. Diese Rotationsstruktur geht dann allerdings von der (2, 1)- über die (0, 0)- und die (3, 0)- zur (4, 0)- Bande sukzessive verloren. Dieser Befund kann durch die zunehmende Prädissoziation der einzelnen Vibrationsbanden erklärt werden. Aus diesem Grund konnten auch keine weiteren Schwingungsbanden des IO-Radikals mit Hilfe der LIF-Technik nachgewiesen werden.

Die (2, 0)-Bande wurde bisher von *Inoue et al.* [1983], *Bekooy et al.* [1983] und *Turnipseed et al.* [1995] mit Hilfe der LIF beobachtet, die (0, 0)-Bande konnte von *Inoue et al.* [1983] und *Turnipseed et al.* [1995] nachgewiesen werden. Die (3, 0)-Bande wurde bisher nur von *Turnipseed et al.* [1995] detektiert. Weitere Übergänge wie der (2, 1)- und (2, 2)- Übergang sind von *Bekooy et al.* [1983] beobachtet worden, wobei anzumerken bleibt, daß *Bekooy et al.* diese Untersuchungen bei 600 K durchführten. Der in dieser Arbeit erfolgte Nachweis der (4, 0)-Bande ist bisher der einzige, der mit Hilfe der LIF-Methode gelang.

Unklar bleibt an dieser Stelle, warum *Watson et al.* [1983] kein LIF-Spektrum des IO-Radikals detektieren konnten. Die Schwierigkeiten, von denen *Kwong et al.* [1994] hinsichtlich des IO-Nachweises berichten, dürften in einer zu hoch gewählten anfänglichen  $O(^3P)$ - und folglich auch in einer zu hohen IO-Konzentration in ihren Reaktionssystem zu suchen sein, da die Reaktionen  $O + IO$  und  $IO + IO$  zu einem schnellen Verbrauch der IO-Radikale führen.

Die gute Rotationsauflösung der (2, 0)-Bande gibt eindeutige Hinweise darauf, daß dieser angeregte Zustand über eine relativ lange Lebensdauer verfügt, verglichen mit den anderen Banden, und gleichzeitig nur wenig prädissoziativ ist. Daß die Fluoreszenzanregungsspektren der anderen Banden an Struktur verlieren, ist dahingegen mit einer zunehmenden Prädissoziation und kürzerer Lebensdauer zu erklären.

Die folgende Abbildung mag dazu dienen, diese Prozesse genauer zu betrachten.

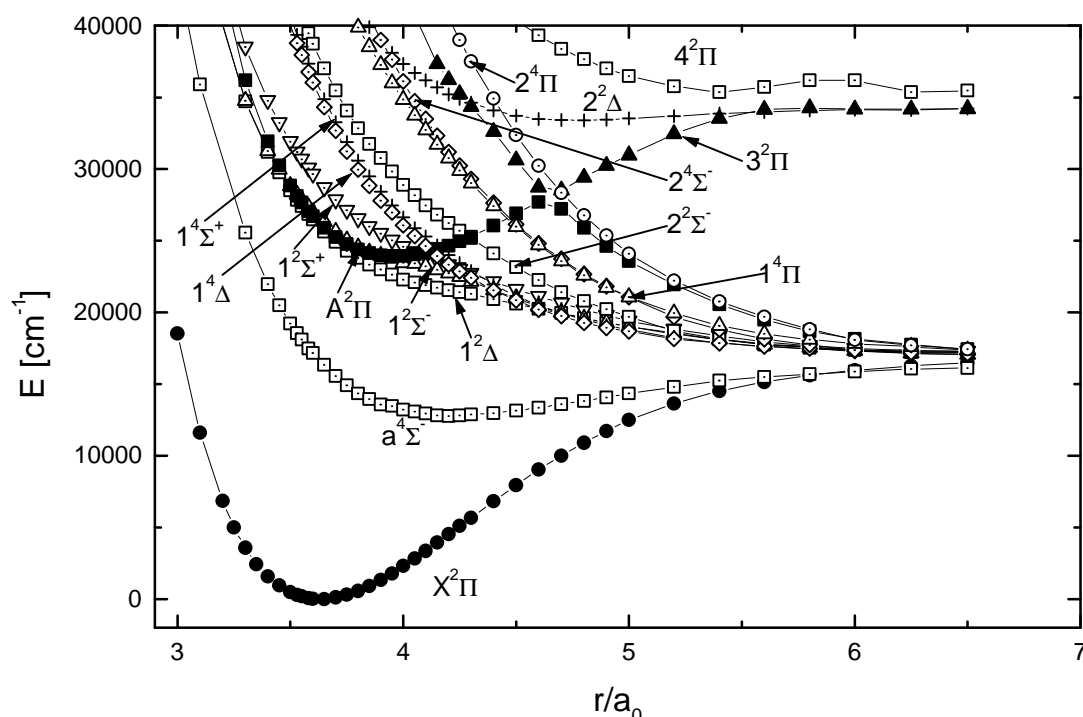


Abbildung 4.10: Potentialdiagramme des IO-Radikals [Roszak et al., 2000]

Wie man der Abbildung 4.10 entnehmen kann, ist der elektronische Grundzustand des IO-Radikals ein  $X^2\Pi$ -Zustand. Dieser Zustand ist sehr gut von den anderen angeregten Zuständen getrennt und behält seinen  $\Pi$ -Charakter entlang seines Dissoziationspotentials bei. Der niedrigste elektronisch angeregte Zustand, der einem  $a^4\Sigma^-$  Zustand entspricht, ist ebenfalls ein gebundener Zustand mit einer sehr viel geringeren Dissoziationsenergie von  $30,1 \text{ kJmol}^{-1}$ , dessen Gleichgewichtsabstand höher ist als der des  $X^2\Pi$ -Zustandes. Der  $a^4\Sigma^-$ -Zustand konnte bisher allerdings noch nicht nachgewiesen werden, wobei die Gründe dafür zum einen in den kleinen Übergangsmomenten und zum anderen in den ungünstigen Franck-Condon-Faktoren zu suchen sind.

Der  $A^2\Pi$ -Zustand wird von einer großen Anzahl repulsiver Potentialkurven gekreuzt, die alle für die Prädissociation verantwortlich sein können, obwohl die Bestimmung der Potentialkurven, die für die Dissoziation verantwortlich sind, kompliziert ist.

Wie man den Abbildungen 4.5 bis 4.9 entnehmen kann, zeigen die Linienbreiten eine Abhängigkeit mit der Schwingungsquantenzahl. Gleichzeitig konnte von Bekoooy et al. [1983] und Newman et al. [1998] für die Übergänge, die in der Schwingungs-

quantenzahl 2 enden, eine lineare Abhängigkeit der Linienbreite von der Rotationsquantenzahl beobachtet werden. Diese Befunde deuten darauf hin, daß es bei diesen Zuständen zu einer rotations-induzierten Prädissoziation kommt [Roszak et al., 2000, Newman et al., 1998]. Die Auswahlregeln für einen solchen Prozeß erlauben für die (2, 0)-Bande nur Übergänge in die  $^2\Delta$  oder  $^2\Sigma$ -Zustände, wobei der  $^2\Sigma^-$ -Zustand mit der Elektronenkonfiguration  $\sigma^2\pi^3\pi^{*3}\sigma^{*1}$  aufgrund der Auswahlregeln der bevorzugte ist. Die Rotationsstrukturen der anderen Banden nehmen immer mehr ab, so daß keine Abhängigkeit der Linienbreite von der Rotationsquantenzahl zu beobachten ist. Diese Beobachtung kann dahingehend erklärt werden, daß der dominierende Dissoziationsprozeß für diese Banden über eine Spin-Bahn-Kopplung mit repulsiven Potentialkurven erfolgt. Aufgrund der Auswahlregeln für diesen Prozeß kann die Prädissoziation aus diesen Banden des  $A^2\Pi$ -Zustandes in die  $^2\Delta$ -,  $^4\Sigma^-$ -,  $^4\Sigma^+$ -,  $^4\Delta$ -,  $^4\Pi$ - und  $X^2\Pi$ -Zustände erfolgen.

Die kurze Lebensdauer in Verbindung mit der gemessenen Rotationsauflösung der (2, 0)-Bande zeigt, daß die spontane Emission aus diesem Zustand effektiv mit der Prädissoziation konkurriert. Diese Tatsache wirkt sich insofern vorteilhaft aus, als daß LIF-Untersuchungen zum IO-Radikal auch bei höheren Drücken ohne signifikante Fluoreszenzlöschung durchgeführt werden können.

Aufgrund der größten Fluoreszenzintensität wird für die kinetischen Untersuchungen mit Hilfe der LIF-Apparatur das IO-Radikal bei 445,054 nm angeregt.

Nach Herstellerangaben beträgt die relative Halbwertsbreite der Emissionsstrahlung  $\Delta\lambda/\lambda \leq 2 \times 10^{-6}$  in 8. Gitterordnung ( $290 \text{ nm} \leq \lambda \leq 395 \text{ nm}$ ). Bedingt durch diese geringe Halbwertsbreite und unter Berücksichtigung des in Abbildung 4.7 dargestellten Spektrums ist davon auszugehen, daß jeweils nur ein Rotationszustand angeregt wird, zumal die P- und R-Zweige gut voneinander getrennt sind.

## 5 Kinetische Untersuchungen zum IO-Radikal

Nachdem in Kapitel 4 verschiedene Nachweismethoden für das IO-Radikal beschrieben wurden, konzentriert sich das nun folgende Kapitel auf die Bestimmung kinetischer Daten, die zur Beschreibung einer atmosphärenchemischen Relevanz von IO-Radikalen notwendig sind.

Neben den Ergebnissen der Untersuchung zur IO-Selbstreaktion, die mit Hilfe der UV-VIS-Apparatur erzielt wurden, werden anschließend die Resultate der kinetischen Untersuchungen des IO-Radikals mit Spurengasen präsentiert, die die Gasphasenchemie dieses Radikals in der Stratosphäre beschreiben. Diese Reaktionen wurden an der LIF-Apparatur untersucht. Zu diesen Reaktionen gehören sowohl die mit den Stickoxiden NO und NO<sub>2</sub> als auch die mit O(<sup>3</sup>P) und ClO.

Für die Untersuchung der Reaktion von IO- mit ClO-Radikalen wurden verschiedene Umbauten an der in Kapitel 2 beschriebenen LIF-Apparatur vorgenommen und verschiedene kinetische Voruntersuchungen durchgeführt. Zu den kinetischen Vorexperimenten gehörten die Untersuchungen der Reaktion von IO-Radikalen mit OCIO, Cl<sub>2</sub>O und F<sub>2</sub>. Zusätzlich wurden NO<sub>2</sub>-Kalibrationsexperimente an der LIF-Apparatur durchgeführt.

### 5.1 Untersuchung der IO-Selbstreaktion

Für die Untersuchungen der IO-Selbstreaktion wurde das zeitliche Verhalten der Bildung und des Abbauverhaltens des IO-Radikals mit Hilfe der UV-VIS-Apparatur im Reaktionssystem N<sub>2</sub>O/I<sub>2</sub>/hν (λ = 193 nm) verfolgt. Auf der Grundlage des in Kapitel 4 bestimmten temperaturunabhängigen IO-Absorptionsquerschnitts im Maximum der (4, 0)-Bande bei 427,2 nm und unter Anwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes ließen sich gemessene IO-Absorptions-Zeit-Profile in IO-Konzentrations-Zeit-Profile umrechnen.

Betrachtet man die IO-Selbstreaktion





so ergibt sich folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$-\frac{d[\text{IO}]}{dt} = 2k \times [\text{IO}]^2 \quad (5-1).$$

Durch Integration dieser Beziehung erhält man

$$\frac{1}{[\text{IO}]_{t=t}} = \frac{1}{[\text{IO}]_{t=0}} + 2kt \quad (5-2).$$

Trägt man also die reziproke IO-Konzentration gegen die Zeit auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung  $2k$ . Mit bekanntem Absorptionsquerschnitt und bekannter Absorptionsweglänge sowie gemessener Absorption ist eine Bestimmung der Konzentration zu gegebener Zeit möglich, so daß mit Hilfe gemessener Absorptions-Zeit-Profile Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden können.

Bei den kinetischen Untersuchungen ist darauf zu achten, daß zum einen die IO-Bildung sehr viel schneller erfolgt als der Abbau durch die Selbstreaktion und daß zum anderen die Parallelreaktion



keine Rolle spielt. Durch genügend hohe  $\text{I}_2$ -Konzentration können diese beiden Kriterien eingehalten werden.

Die Abbildung 5.1 zeigt exemplarisch drei gemessene IO-Absorptions-Zeit-Profile für eine Temperatur von 283 K und unterschiedliche IO-Konzentrationen. Der Anstieg der IO-Absorption bei kurzen Delayzeiten ist darauf zurückzuführen, daß der IO-Aufbau zunächst über die Reaktion  $\text{O} + \text{I}_2 \rightarrow \text{IO} + \text{I}$  erfolgt. Durch die Wahl der Reaktionsparameter bleibt der IO-Aufbau allerdings unbeeinflusst von der anschließenden Abreaktion.

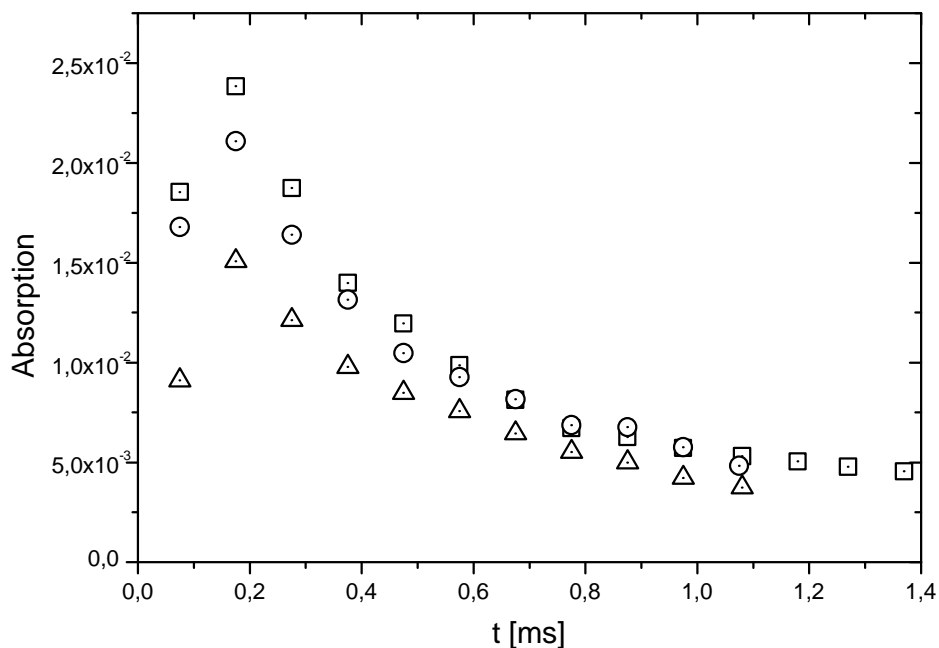


Abbildung 5.1: Gemessene IO-Absorptions-Zeit-Profile des IO-Radikals in der Reaktion  $\text{IO} + \text{IO} \rightarrow \text{Produkte}$  für  $T = 283 \text{ K}$ ;  $[\text{N}_2\text{O}]$ :  $(1,3\ldots 5) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{I}_2]$ :  $(5\ldots 7) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , 1000 Akkumulationen

Unter Anwendung von Gleichung (5-2) ergibt sich folgendes Bild, wobei nur der Abfall der IO-Profile für die Auswertung herangezogen wurde.

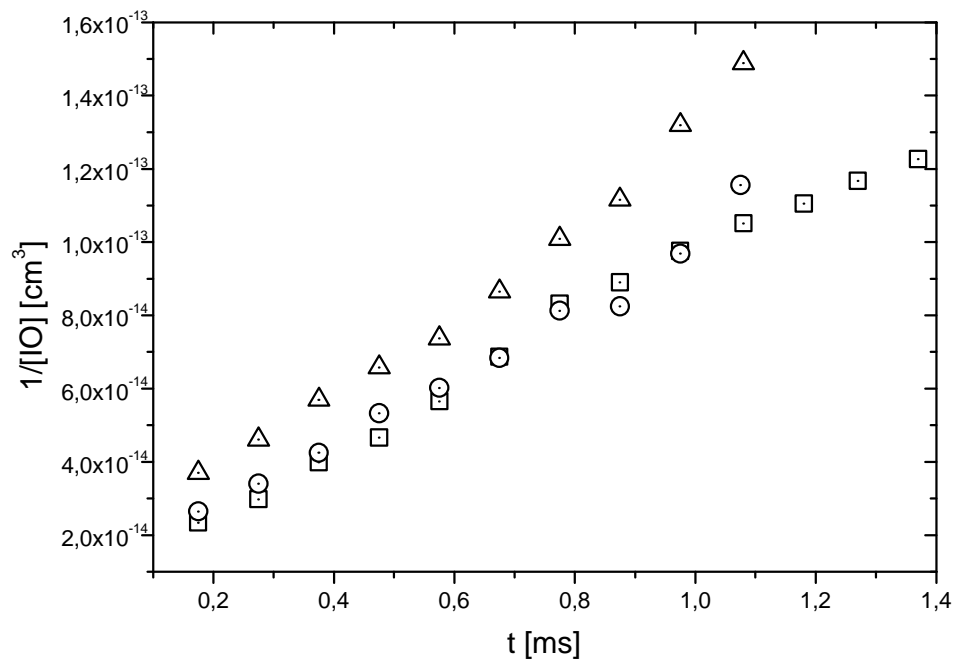


Abbildung 5.2: Auftragung der reziproken IO-Konzentration gegen die Zeit für die Reaktion  $\text{IO} + \text{IO} \rightarrow \text{Produkte}$  für  $T = 283 \text{ K}$

Betrachtet man Abbildung 5.2, so erkennt man, daß für verschiedene reziproke IO-Konzentrationen jeweils ein guter linearer Zusammenhang zwischen dieser und der Zeit existiert. Unterschiedliche reziproke IO-Konzentrationen führen nur zu einer Parallelverschiebung der sich ergebenden Meßpunkte, wobei die Steigung der sich ergebenden Geraden unbeeinflußt von der reziproken Konzentration bleibt.

Auf die gerade beschriebene Weise wurden temperaturabhängige Messungen zur IO-Selbstreaktion durchgeführt. Die Abbildung 5.3 zeigt exemplarisch drei gemessene IO-Absorptions-Zeit Profile für unterschiedliche Temperaturen und unterschiedliche IO-Konzentrationen.

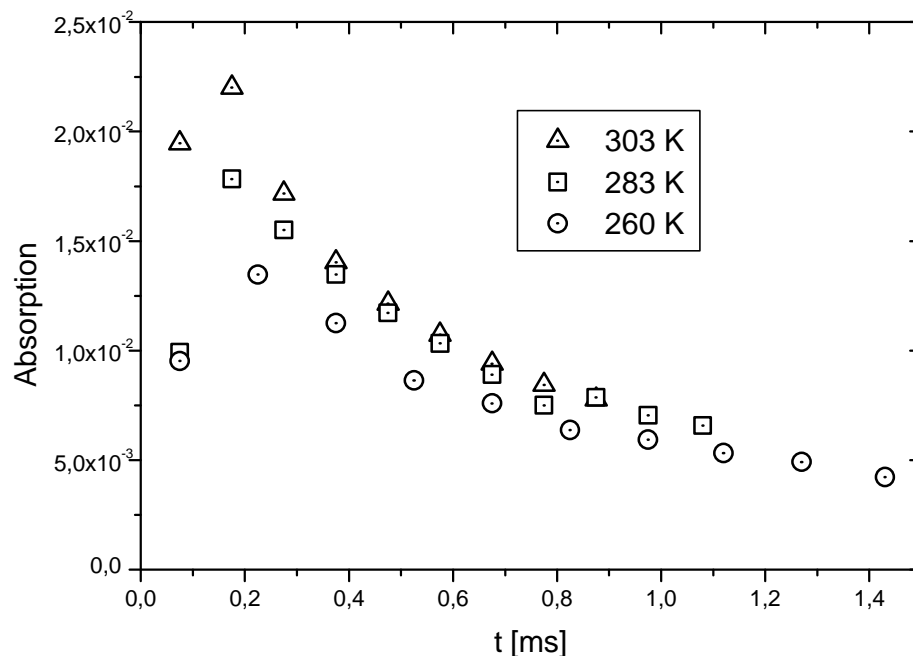


Abbildung 5.3: Gemessene IO-Absorptions-Zeit-Profile des IO-Radikals in der Reaktion  $\text{IO} + \text{IO} \rightarrow$  Produkte für unterschiedliche Temperaturen;  $[\text{N}_2\text{O}]$ :  $(1,6...3) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{I}_2]$ :  $(4,4...7) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , lineare Strömungsgeschwindigkeit:  $(55...70) \text{ cm} \times \text{s}^{-1}$ , 800...1000 Akkumulationen

Die nach Gleichung (5.2) erfolgte Auswertung liefert dabei folgendes Bild.

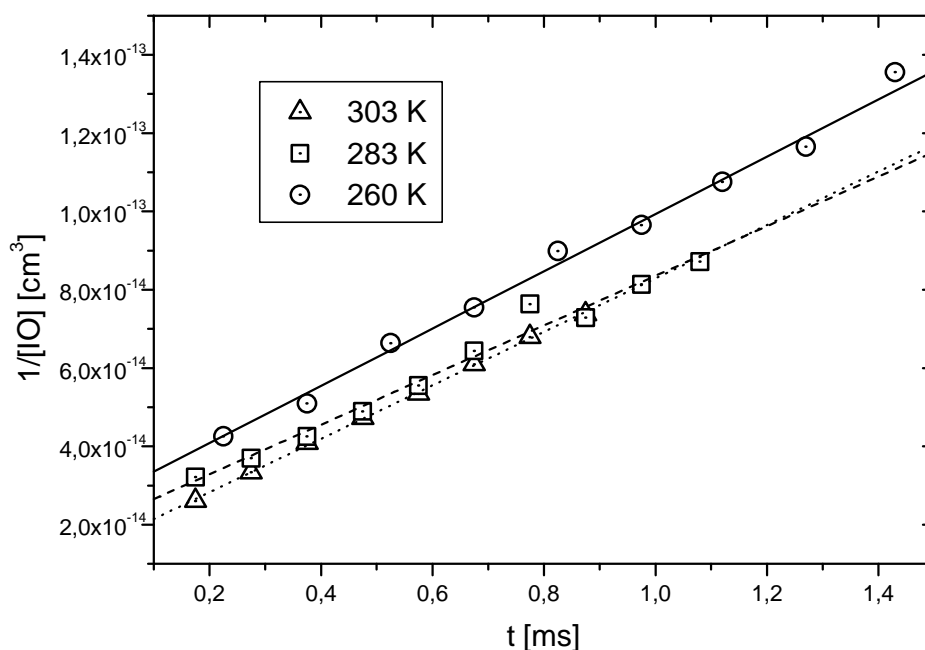


Abbildung 5.4: Auftragung der reziproken IO-Konzentration gegen die Zeit für die Reaktion  $\text{IO} + \text{IO} \rightarrow$  Produkte für unterschiedliche Temperaturen

In der folgende Tabelle sind die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen zusammengefaßt, Abbildung 5.5 zeigt die entsprechende Auftragung.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der IO-Selbstreaktion für unterschiedliche Temperaturen,  $[\text{I}_2]$ :  $(3\ldots 7) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{N}_2\text{O}]$ :  $(0,9\ldots 8) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , Mittelung aus wenigstens 3 unabhängigen Meßreihen, 800...1000 Akkumulationen

| $T [\text{K}]$ | $k_{\text{IO}+\text{IO}}^{2\text{nd}} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$ |
|----------------|--|
| 230            | $(8,2 \pm 0,9) \times 10^{-11}$                                    |
| 240            | $(8,3 \pm 0,8) \times 10^{-11}$                                    |
| 250            | $(8,2 \pm 0,9) \times 10^{-11}$                                    |
| 260            | $(8,7 \pm 0,7) \times 10^{-11}$                                    |
| 273            | $(9,2 \pm 1,0) \times 10^{-11}$                                    |
| 283            | $(8,9 \pm 0,9) \times 10^{-11}$                                    |
| 293            | $(8,7 \pm 1,0) \times 10^{-11}$                                    |
| 303            | $(8,5 \pm 0,9) \times 10^{-11}$                                    |

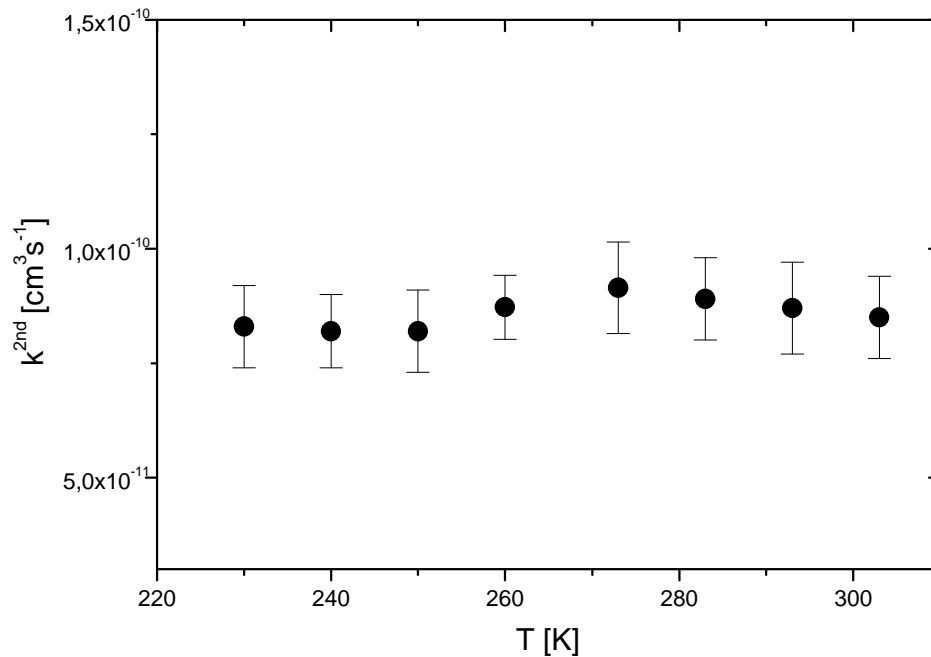


Abbildung 5.5: Temperaturabhängigkeit der IO-Selbstreaktion

Die in dieser Arbeit ermittelte Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante der IO-Selbstreaktion zeigt keine statistisch signifikante Temperaturabhängigkeit. Als Mittelwert der erhaltenen Daten wird im Rahmen dieser Arbeit ein temperatur-unabhängiger Wert der Geschwindigkeitskonstanten von

$$(8,6 \pm 1,7) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1} \quad (5-3)$$

angegeben.

Die Werte früherer Messungen bei Zimmertemperatur liegen innerhalb ihrer Fehlergrenzen alle in dem hier ermittelten Bereich (siehe Abbildung 5.6). *Harwood et al.* [1997] bestimmten die Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante der IO-Selbstreaktion mit Hilfe einer Kombination aus Laserphotolyse/UV-VIS-Absorption im Reaktionssystem  $\text{N}_2\text{O}/\text{I}_2/h\nu$  ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) bei 298 K zu  $(10,1 \pm 0,4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ . Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten nutzten *Cox et al.* [1999] ebenfalls die Absorptionsspektroskopie im gleichen Reaktionssystem für die kinetischen Untersuchungen und bestimmten einen Wert von  $(8,2 \pm 1,0) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$  bei 298 K. Im Gegensatz zur konventionellen Absorptionsspektroskopie untersuchten *Atkinson et al.* [1999] die IO-Selbstreaktion mit Hilfe der Cavity-Ring-Down-Spektroskopie im Reaktionssystem  $\text{CF}_3\text{I}/\text{N}_2\text{O}$  bei 295 K und ermittelten einen Wert von  $(10 \pm 3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ . *Laszlo et al.* [1995] bestimmten den Wert der Geschwindigkeitskonstante bei 298 K

zu  $(8,0 \pm 1,8) \times 10^{-11}$ , indem sie das Reaktionssystem  $\text{N}_2\text{O}/\text{I}_2/h\nu$  ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) untersuchten und das zeitliche Verhalten des IO-Radikals mit Hilfe einer Absorptionsanordnung verfolgten. Durch den Einsatz der Laser-Absorptions-Spektroskopie wurde von *Stickel et al.* [1988] die Geschwindigkeitskonstante der IO-Selbstreaktion bei 300 K zu  $(6,6 \pm 2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  ermittelt, während *Sander* [1986] diese Geschwindigkeitskonstante unter Verwendung der Absorptionsspektroskopie im Reaktionssystem  $\text{I}_2/\text{O}_3$  bei 298 K zu  $(5,6 \pm 1,2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bestimmte.

In der Literatur sind bisher zwei temperaturabhängige Messungen zu dieser Reaktion veröffentlicht (siehe Abbildung 5.6). *Harwood et al.* [1997] untersuchten diese Reaktion im Temperaturintervall zwischen 250...373 K und konnten keine statistisch signifikante Temperaturabhängigkeit feststellen. Als Ergebnis ihrer Untersuchungen geben sie einen Wert für die Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante von  $(9,9 \pm 1,5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  an. Im Gegensatz dazu ermittelte *Sander* [1986] eine stark negative Temperaturabhängigkeit mit einem Arrheniusausdruck von  $k = 1,73 \times 10^{-12} \times \exp[(1020 \pm 200) \text{ K}/T]$  im Temperaturbereich von 250 bis 373 K, wobei die Ursache für dieses temperaturabhängige Verhalten in der negativen Temperaturabhängigkeit der ermittelten Absorptionsquerschnitte zu suchen ist (siehe Abbildung 4.3).

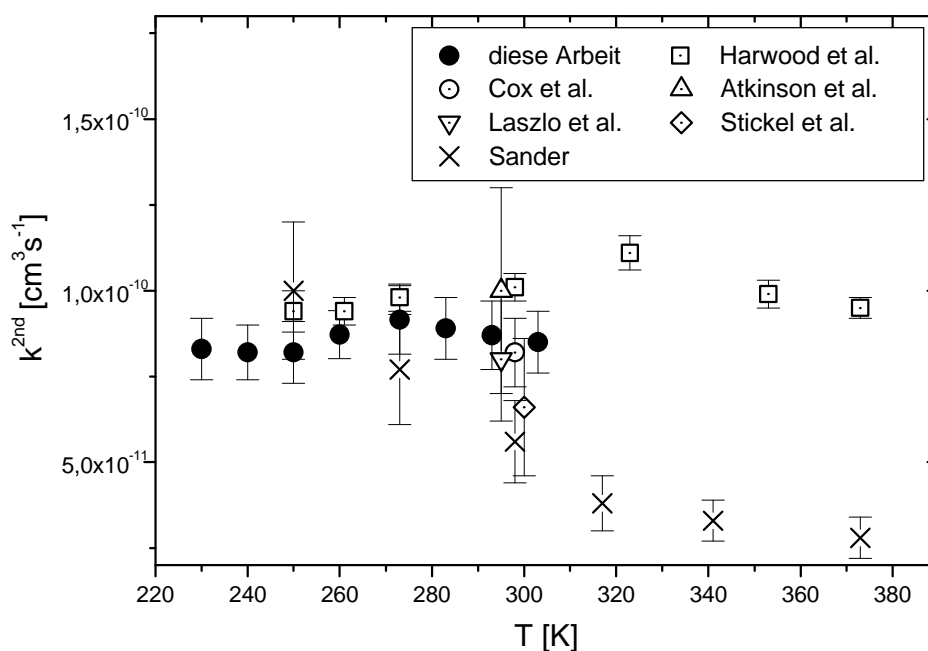
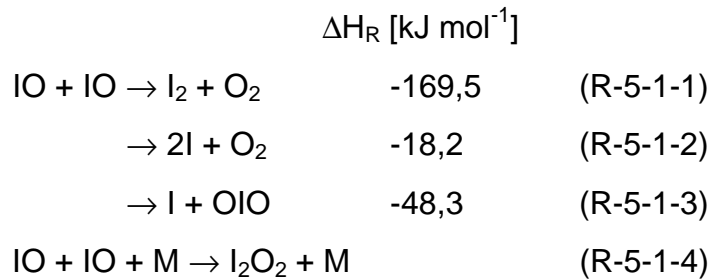


Abbildung 5.6: Temperaturabhängigkeit der IO-Selbstreaktion und Vergleich mit Literaturdaten

Betrachtet man die IO-Selbstreaktion, so sind insgesamt vier Reaktionskanäle möglich:



wobei die Thermodynamik der Rekombinationsreaktion abhängig von dem gebildeten Isomer des  $\text{I}_2\text{O}_2$ -Molekül ist.

Direkte Produktstudien wurden in dieser Arbeit nicht durchgeführt, allerdings wurde die Kinetik der IO-Selbstreaktion druckabhängig zwischen 30 und 900 mbar untersucht. Die erhaltenen Meßwerte bei einer Temperatur von 293 K sind in Abbildung 5.7 gezeigt.

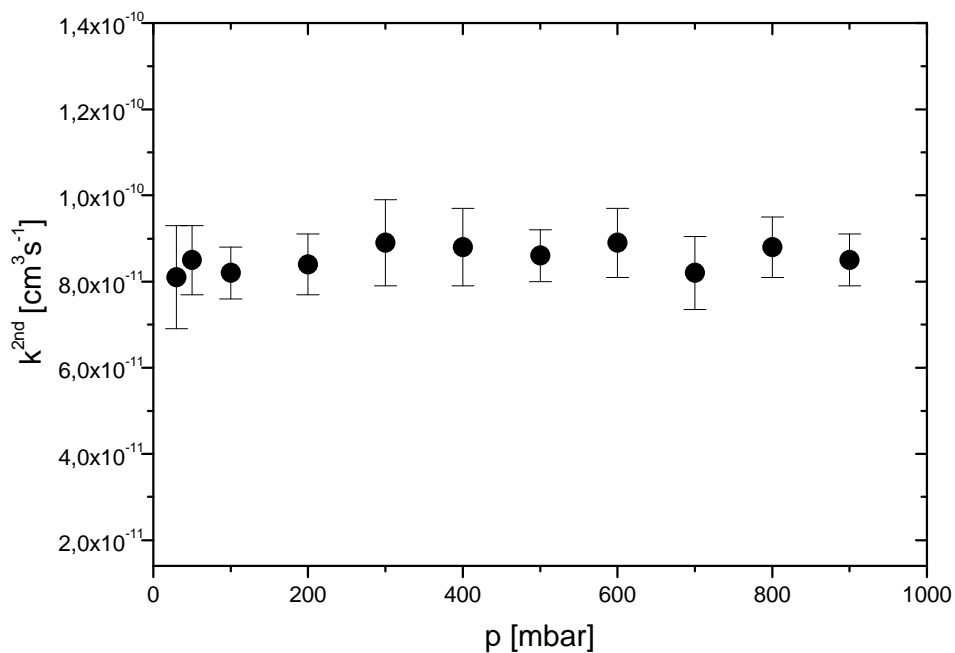


Abbildung 5.7: Druckabhängigkeit der IO-Selbstreaktion, T: 293 K

Die fehlende Druckabhängigkeit der IO-Selbstreaktion kann dahingehend erklärt werden, daß die Rekombinationsreaktion, für die eine Druckabhängigkeit erwartet

wurde, in dem hier untersuchten Reaktionssystem keine oder eine nur untergeordnete Rolle spielt. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit denen von *Harwood et al.* [1997] und *Laszlo et al.* [1995]. Im Gegensatz dazu zeigen die Untersuchungen von *Sander* [1986] und *Jenkin et al.* [1985] eine Druckabhängigkeit, allerdings nur bei Verwendung des Reaktionssystem  $I_2/O_3$ . Die Ergebnisse von *Sander* [1986] und *Jenkin et al.* [1985] stützen die These der Existenz eines  $I_2O_2$ -Moleküls. Zusätzlich zu diesem Befund berichtet *Sander* [1986] von einer absorbierenden Spezies ohne Struktur zwischen 230 und 300 nm in seinem Reaktionssystem. Er beschreibt weiterhin, daß es sich bei dieser Substanz um ein Folgeprodukt der IO-Selbstreaktion handelt, bei der ein oder mehrere Intermediate langlebig sind im Vergleich zum IO-Radikal. Gleichzeitig wird beschrieben, daß diese unbekannte Verbindung in seinem Reaktionssystem nicht abreagiert und sich auch nicht auf die Zellenwände und -fenster niederschlägt, woraus geschlußfolgert wurde, daß es sich bei dieser Substanz um ein stabiles Gasphasenprodukt handelt. Vergleicht man diese Beobachtungen mit den Aussagen, die in Kapitel 4 über das Reaktionssystem  $I_2/O_3$  getroffen wurden, so kann an dieser Stelle gesagt werden, daß es sich bei den jeweils beobachteten Verbindungen um unterschiedliche Produkte handelt.

*Laszlo et al.* haben Untersuchungen hinsichtlich der Produktverteilung der IO-Selbstreaktion vorgenommen. Sie untersuchten das System  $N_2O/ICl$ , fanden allerdings keine Hinweise auf ClO, so daß sie daraus schlossen, daß mindestens 90% der O-Atome mit ICl zu IO und Cl reagieren. Mit Hilfe dieses Systems konnten sie auch keine  $I_2$ -Bildung beobachten, die nur aus der IO-Selbstreaktion hätte erfolgen können. Daraus zogen sie den Schluß, daß maximal 5% der IO-Selbstreaktion in den Reaktionskanal (R-5-1-1) läuft.

*Sander* bestimmte die Verzweigungsverhältnisse der Reaktion (R-5-1) mit Hilfe des Reaktionssystems  $I_2/O_3$ , wobei  $O_3$  im Überschuß eingesetzt wurde. Durch Verwendung dieser Systemkomponenten konnte eine Geschwindigkeitskonstante für die Reaktionskanäle bestimmt werden, die keine I-Atome bilden. Durch Quotientenbildung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten im Ozonüberschuß zu den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten ohne Ozon konnte das Verhältnis  $[(k_{R-5-1-1} + 0,5 k_{R-5-1-3} + k_{R-5-1-4}) / k_{R-5-1}]$  zu 0.83 ermittelt werden. Mit Hilfe dieses



Wertes kann die Geschwindigkeitskonstante für  $k_{R-5-1-2} + 0,5 k_{R-5-1-3}$  zu  $1,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  angegeben werden. Des weiteren läßt sich dann für  $k_{R-5-1-4} + 0,5 k_{R-5-1-3}$  ein Wert von  $6,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bestimmen. Diese Ergebnisse implizieren nun allerdings, daß der Reaktionskanal für die  $\text{I}_2\text{O}_2$ -Bildung der dominierende in der IO-Selbstreaktion sein sollte. Aus diesem Grund könnte dem  $\text{I}_2\text{O}_2$  eine nicht zu vernachlässigende Rolle in der Atmosphärenchemie zukommen (siehe Kapitel 6).

Betrachtet man die Selbstreaktion der ClO- bzw. BrO-Radikale und die Kopplungsreaktion von ClO mit BrO, so findet man als Reaktionsprodukte unter anderem OCIO und OBrO, die bei höheren Wellenlängen absorbieren als die Muttermoleküle ClO und BrO. Führt man diese Analogie weiter, so sollte als Produkt der IO-Selbstreaktion ebenfalls das OIO-Molekül entstehen können. In den Arbeiten von *Himmelman et al.* [1996], *Cox et al.* [1999] und *Ingham et al.* [2000] konnte die Existenz des OIO-Moleküls mit Hilfe der UV-VIS-Spektroskopie im Wellenlängenbereich zwischen 480...660 nm eindeutig nachgewiesen werden.

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit konnten allerdings keine eindeutigen Hinweise auf die Existenz des OIO-Moleküls aus der IO-Selbstreaktion gefunden werden. Untersuchungen im Reaktionssystem  $\text{N}_2\text{O}/\text{I}_2/h\nu$  ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) zum Nachweis des OIO-Moleküls scheiterten daran, daß das  $\text{I}_2$ -Molekül in dem gleichen Wellenlängenbereich wie das OIO-Molekül absorbiert. Des weiteren wurden Gas-mischungen von  $\text{CF}_3\text{I}$  und  $\text{N}_2\text{O}$  bei 193 nm photolysiert und Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich zwischen 480 und 600 nm aufgenommen. Auch aus diesen Spektren ergaben sich keine eindeutigen Hinweise darauf, ob das OIO-Molekül tatsächlich entstanden ist.

*Harwood et al.* [1997] konnten in ihrer Arbeit ebenfalls kein OIO nachweisen. Sie begründen diesen Befund mit der hohen Konzentration an Iodatomen in ihrem Reaktionssystem, die in der Reaktion



die gebildeten OIO-Moleküle zerstören.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das zeitliche Verhalten des IO-Abbaus zusätzlich im Reaktionssystem  $\text{N}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{I}/h\nu$  ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) untersucht. Abbildung 5.8 zeigt das Ergebnis einer solchen Untersuchung.

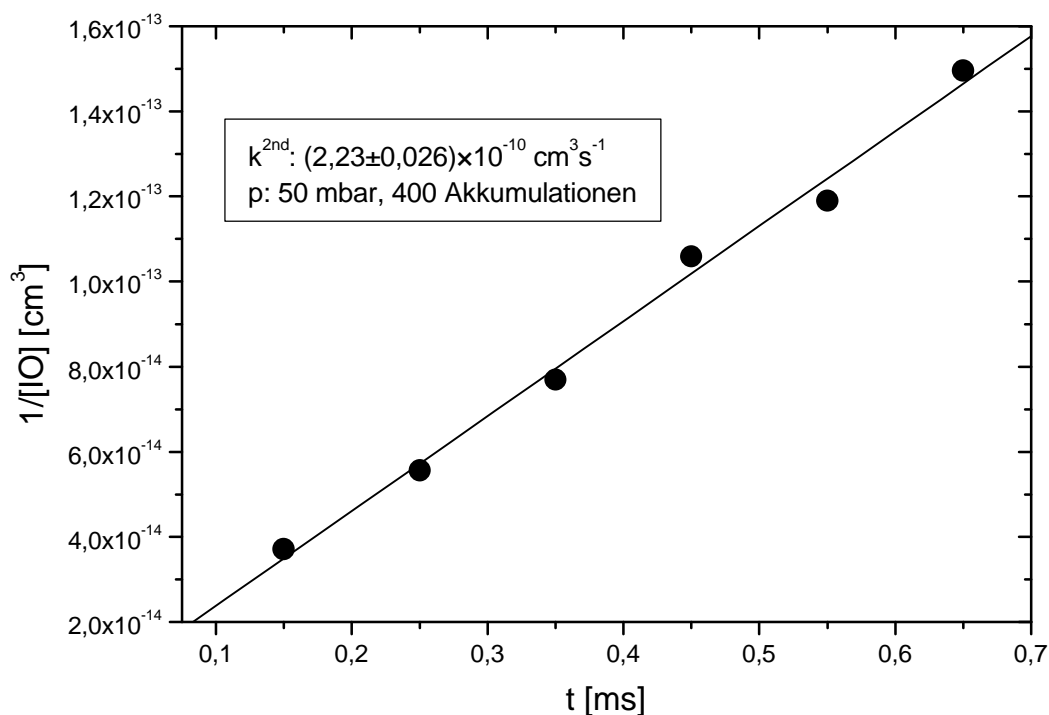


Abbildung 5.8: Auftragung der reziproken IO-Konzentration gegen die Zeit für das Reaktionssystem  $\text{CF}_3\text{I}/\text{N}_2\text{O}/h\nu$  ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ),  $[\text{N}_2\text{O}]$ :  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{CF}_3\text{I}]$ :  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , 400 Akkumulationen, p: 50 mbar

Als Fazit dieser Messungen bleibt festzuhalten, daß der IO-Abbau in diesem Reaktionssystem um mehr als einen Faktor zwei schneller erfolgte als im System  $\text{N}_2\text{O}/\text{I}_2/h\nu$ . Diese Beobachtungen können durch Reaktionen des  $\text{CF}_3$ -Radikals erklärt werden, die einen zusätzlichen Beitrag zum IO-Verlust leisten.

Anzumerken bleibt an dieser Stelle, daß die Bestimmung des IO-Absorptionsquerschnitts (siehe Kapitel 4) von diesem kinetischen Verhalten nicht beeinflusst wird.

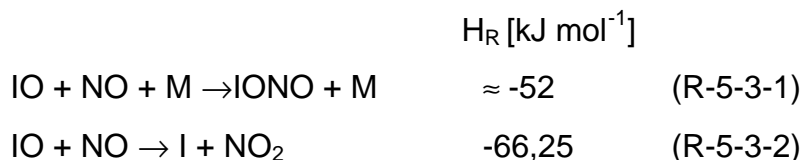
## 5.2 Untersuchung der Kinetik von IO-Radikalen mit atmosphären-chemisch relevanten Spurengasen

Die Ergebnisse der Untersuchungen von Reaktionen des IO-Radikals, die in diesem Kapitel präsentiert werden, wurden mit Hilfe der LIF-Versuchsanordnung gewonnen. Bei allen in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen wurde das IO-Radikal bei 445,054 nm zur Fluoreszenz angeregt und die nachfolgende Gesamtfluoreszenzstrahlung detektiert. Durch Variation der zeitlichen Verzögerung zwischen dem Photolyselaserpuls und dem Anregungslaserpuls ließ sich das zeitliche Verhalten des IO-Radikals verfolgen.

### 5.2.1 Die Reaktion $\text{IO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{I} + \text{NO}_2$

Ein Vergleich mit den Halogenoxiden ClO und BrO läßt vermuten, daß die Reaktion von IO-Radikalen mit NO schnell genug ist, um das atmosphärische Schicksal von IO-Radikalen trotz der geringen Stickoxidkonzentration von nur einigen  $10^9 \text{ cm}^{-3}$  [De More *et al.*, 1997] in der Stratosphäre entscheidend beeinflussen zu können. Für die Reaktion von IO mit NO stehen grundsätzlich zwei Reaktionswege offen, wobei der bimolekulare Produktkanal I-Atome zurückbildet, die dann mit Ozon wiederum IO-Radikale bilden können, so daß somit das Verhältnis I/IO und NO/NO<sub>2</sub> beeinflußt wird.

Aufgrund thermochemischer Daten ergeben sich folgende exotherme Kanäle:



Da es sich bei der ersten Reaktion um eine reine Rekombination von Radikalen handelt, sollte diese neben einer Druckabhängigkeit eine negative Temperaturabhängigkeit aufweisen. Bei der zweiten Reaktion könnte es sich um eine Abstraktionsreaktion handeln, die eine positive Temperatur- aber keine Druckabhängigkeit zeigen sollte. Durch Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

unter Variation des Drucks und der Temperatur sollten sich demnach auch Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktion ziehen lassen.

Zur Erzeugung von IO-Radikalen wurden Gemische von  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{CF}_3\text{I}$  bei 193 nm photolysiert, wobei sich die gebildeten O-Atome dann in einer schnellen Reaktion mit  $\text{CF}_3\text{I}$  zu IO-Radikalen umsetzen. Durch eine ausreichend hohe  $\text{CF}_3\text{I}$ -Konzentration wurde sichergestellt, daß der IO-Aufbau innerhalb von 0,5 ms abgeschlossen war und somit sehr viel schneller erfolgte als die anschließende Abreaktion mit NO. Das Reaktionssystem läßt sich somit wie folgt beschreiben:

Tabelle 5.2: Reaktionssystem zur Beschreibung des IO-Konzentrations-Zeit-Profils im System  $\text{N}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{I}/\text{NO}/h\nu$  ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ )

|         | Reaktion   | Geschw.-Konstante                                 | Referenz                      |
|---------|--|---|-------------------------------|
| (J-5-1) | $\text{N}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$        |   |                               |
| (R-4-4) | $\text{CF}_3\text{I} + \text{O} \rightarrow \text{IO} + \text{CF}_3$ | $5,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | <i>Hölscher et al.</i> [1998] |
| (R-5-3) | $\text{IO} + \text{NO} \rightarrow \text{Produkte}$                  | Fitparameter                                      |                               |

Bedingt durch die geringe Konzentration von einigen  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  haben die in Reaktion (R-4-4) gebildeten  $\text{CF}_3$ -Radikale keinen Einfluß auf die beobachteten Konzentrations-Zeit-Profile.

Durch Verwendung ausreichend hoher NO-Konzentrationen gegenüber der IO-Konzentration ( $[\text{NO}]/[\text{IO}] \geq 100$ , Bedingungen *pseudo-erster* Ordnung) kann das IO-Konzentrations-Zeit-Profil nach Erreichen des Maximums über folgende Funktion ausgewertet werden:

$$[\text{IO}]_t = [\text{IO}]_{\text{max}} \times \exp(-k^{1\text{st}} \times t) \quad (5-4)$$

mit

$$k^{1\text{st}} = k^{2\text{nd}}[\text{NO}_2] \quad (5-5)$$

Die Abbildung 5.9 zeigt gemessene IO-Konzentrations-Zeit-Profile bei 323 K, Abbildung 5.10 die entsprechend logarithmierte Auftragung und Abbildung 5.11 die Korrelation der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten *pseudo-erster* Ordnung mit der NO-Konzentration für unterschiedliche Temperaturen.

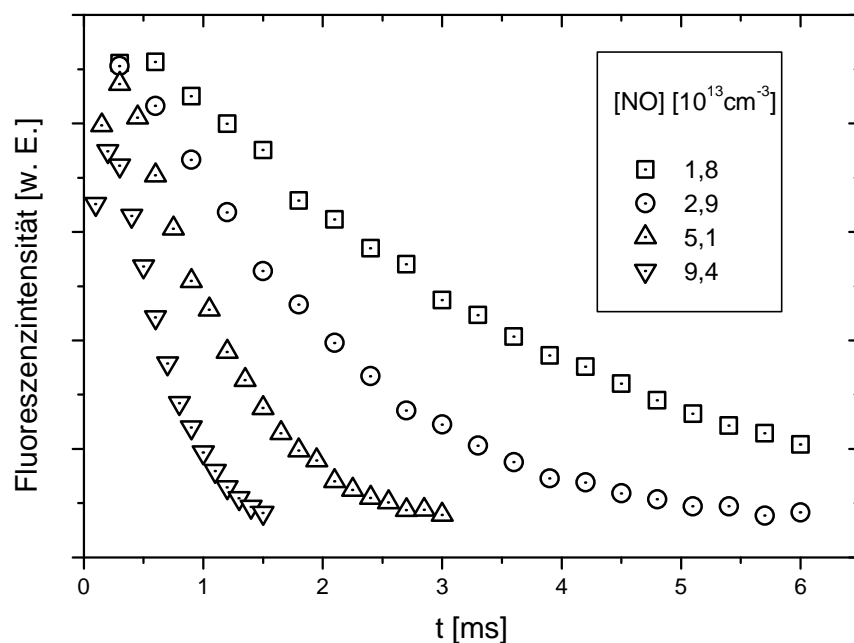


Abbildung 5.9: Auftragung der gemessenen IO-Konzentrations-Zeit-Profile gegen die Zeit für unterschiedliche NO-Konzentrationen im Reaktionssystem  $\text{N}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{I}/\text{NO}/h\nu$  ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) bei  $T = 323 \text{ K}$

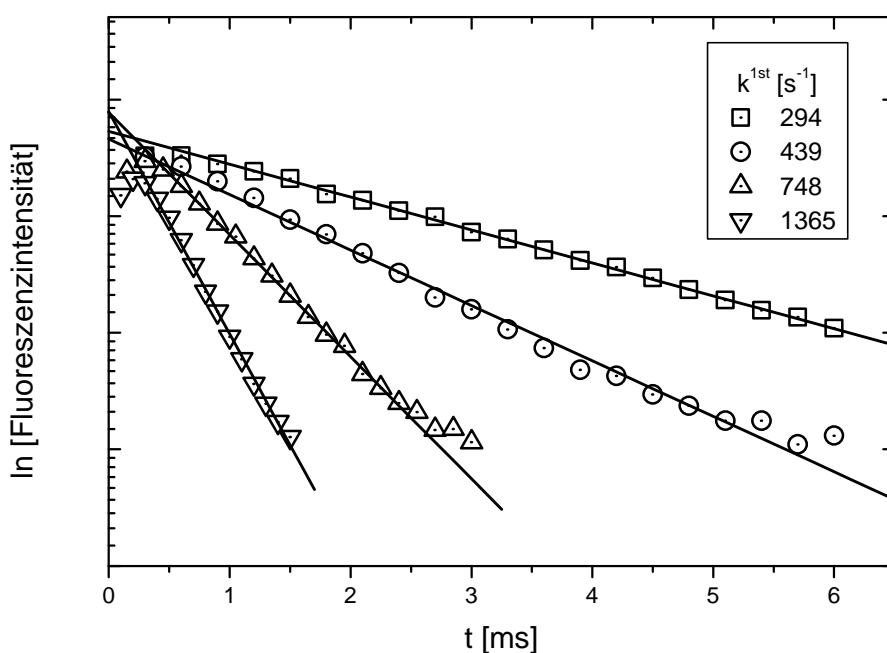


Abbildung 5.10: Auftragung der logarithmierten IO-Fluoreszenzprofile gegen die Zeit für unterschiedliche NO-Konzentrationen,  $T: 323 \text{ K}$

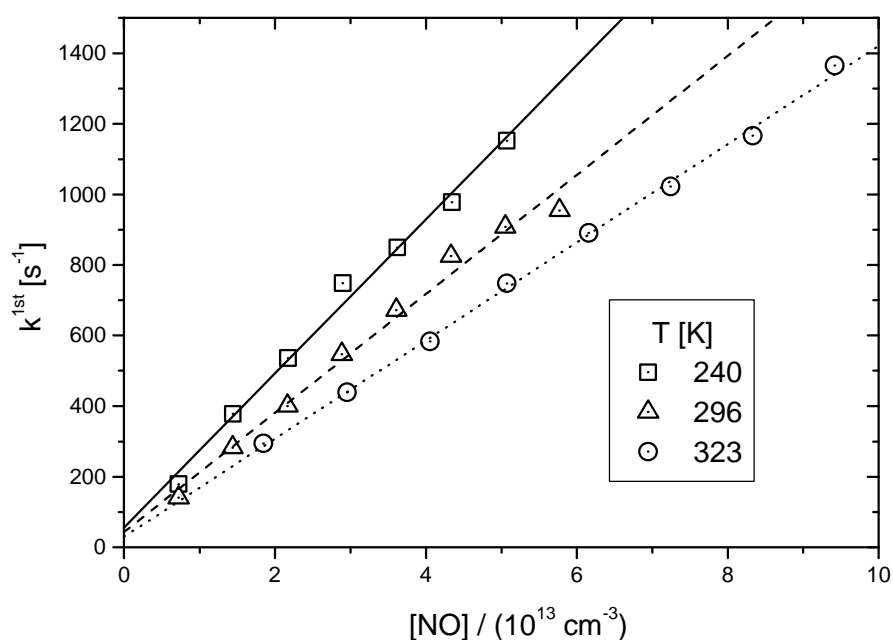


Abbildung 5.11: Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten *pseudo-erster* Ordnung gegen die NO-Konzentration für unterschiedliche Temperaturen

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion  $\text{IO} + \text{NO} \rightarrow \text{I} + \text{NO}_2$ , Mittelung aus mindestens zwei unabhängigen Meßreihen

| T [K] | [NO] [ $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ] | $k^{2\text{nd}} \pm 2\sigma$ [ $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ] |
|-------|------------------------------------|---|
| 233   | (3,7...19)                         | (2,21 $\pm$ 0.28)   |
| 240   | (0,7...5.1)                        | (2,18 $\pm$ 0.23)   |
| 253   | (0,7...6.5)                        | (2,14 $\pm$ 0.13)   |
| 263   | (1,4...5.8)                        | (2,14 $\pm$ 0.09)   |
| 273   | (0,7...5.8)                        | (1,98 $\pm$ 0.19)   |
| 286   | (0,7...4.3)                        | (1,87 $\pm$ 0.08)   |
| 296   | (0,7...5.8)                        | (1,68 $\pm$ 0.18)   |
| 303   | (1,8...14.5)                       | (1,56 $\pm$ 0.08)   |
| 315   | (1,8...9.8)                        | (1,44 $\pm$ 0.05)   |
| 323   | (1,8...9.4)                        | (1,39 $\pm$ 0.05)   |
| 333   | (1,8...10.3)                       | (1,35 $\pm$ 0.07)   |
| 346   | (1,85...8.9)                       | (1,31 $\pm$ 0.05)   |

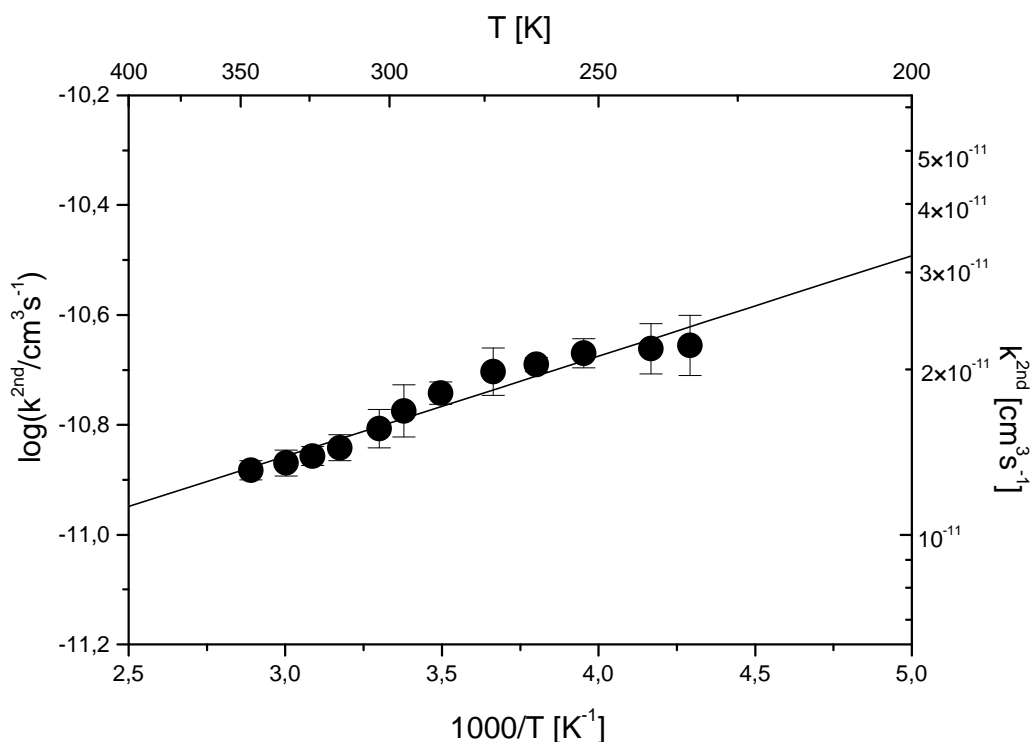


Abbildung 5.12: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion  
 $\text{IO} + \text{NO} \rightarrow \text{I} + \text{NO}_2$

Die lineare Regression der in Abbildung 5.12 dargestellten Meßpunkte liefert den folgenden Arrheniusausdruck:

$$k_{\text{IO}+\text{NO}}^{2\text{nd}}(T) = (3,9 \pm 1,0) \times 10^{-12} \times \exp \left[ \frac{(420 \pm 65)\text{K}}{T} \right] \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \quad (5-6)$$

Aus diesem Ausdruck ergibt sich eine Aktivierungsenergie von  $-(3,49 \pm 0,54) \text{ kJmol}^{-1}$ .

Die ermittelte negative Temperaturabhängigkeit schließt eine direkte O-Atomabstraktion aus. Für den Fall, daß die Reaktion über einen Additionsmechanismus läuft, sollte eine Druckabhängigkeit zu sehen sein, zumal das Additionsprodukt IONO ein stabiles Molekül sein sollte. Aus diesem Grund wurde diese Reaktion zusätzlich druckabhängig untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 5.4 zusammengefaßt, Abbildung 5.13 zeigt die entsprechende Auftragung.

Tabelle 5.4: Gemessene Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion  
 $\text{IO} + \text{NO} \rightarrow \text{I} + \text{NO}_2$  bei verschiedenen Drücken, Badgas  $\text{N}_2$ , T: 286 K

| $p_{\text{gesamt}}$ [mbar] | $k^{2\text{nd}} \pm 2\sigma$ [ $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ] |
|----------------------------|---|
| 13                         | (1,82 $\pm$ 0,42)   |
| 26                         | (1,84 $\pm$ 0,27)   |
| 65                         | (1,87 $\pm$ 0,09)   |
| 91                         | (1,84 $\pm$ 0,26)   |
| 130                        | (1,83 $\pm$ 0,25)   |

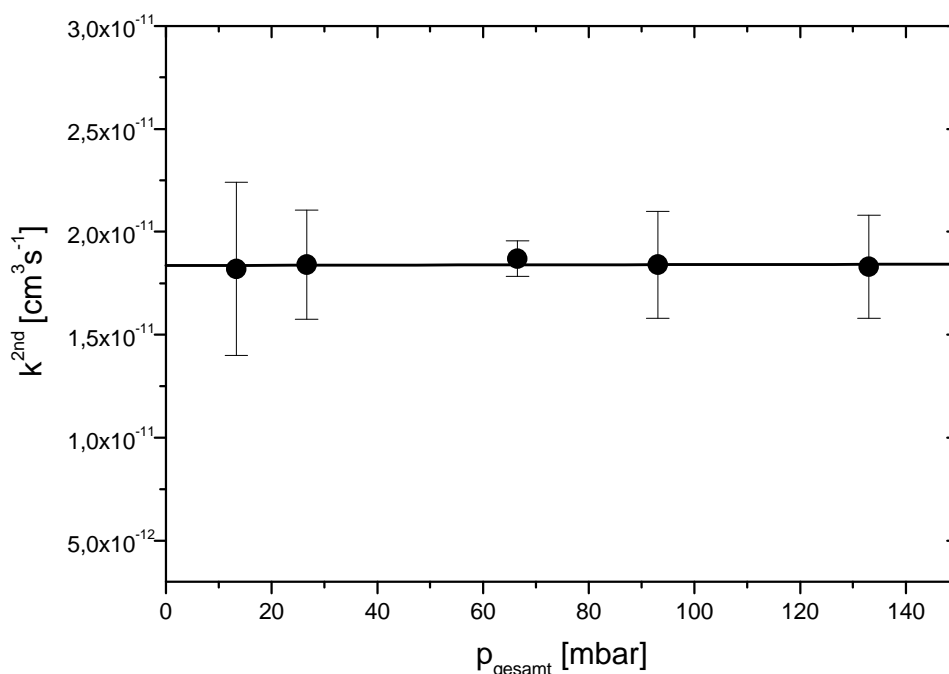


Abbildung 5.13: Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion  $\text{IO} + \text{NO} \rightarrow \text{I} + \text{NO}_2$  für unterschiedliche Drücke; T: 286 K

Die fehlende Druckabhängigkeit bei negativer Temperaturabhängigkeit kann dadurch erklärt werden, daß der disproportionierende Zerfall des Reaktionsadduktes so schnell ist, daß eine nicht nachweisbare Druckabhängigkeit resultiert. Es ist außerdem nicht davon auszugehen, daß der Hochdruckgrenzbereich bereits erreicht ist, da bei kleinen Molekülen der „fall-off“-Bereich in den untersuchten Druckbereich fällt.



*Turnipseed et al.* [1995] setzten, wie in dieser Arbeit, die LIF zur Analyse der IO-Radikale ein. Als IO-Quelle benutzten sie das Reaktionssystem  $\text{N}_2\text{O}/\text{I}_2$  bei einer Photolysewellenlänge von 193 nm. Auch sie untersuchten diese Reaktion temperaturabhängig und fanden einen Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von  $k = (1,02 \pm 0,31) \times 10^{-11} \exp[(185 \pm 70)\text{K}/T]$ . *Daykin et al.* [1990] photolysierten  $\text{NO}_2$  bei 351 nm und setzten die gebildeten O-Atome anschließend mit  $\text{I}_2$  zu IO-Radikalen um. Das zeitliche Verhalten der IO-Radikale wurde mit Hilfe der UV-Absorption beobachtet. Die Ergebnisse der Analyse ihrer temperaturabhängigen Daten liefert dabei einen Arrhenius-Ausdruck von  $k = (6,9 \pm 1,7) \times 10^{-12} \exp[(328 \pm 71)\text{K}/T]$ . *Inoue et al.* [1983] untersuchten diese Reaktion ebenfalls mit Hilfe der LIF, wobei IO-Radikale durch den Umsatz von O-Atomen mit HI dargestellt wurden. Als Ergebnis ihrer kinetischen Untersuchungen geben sie eine Geschwindigkeitskonstante von  $k = (2,8 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bei 298 K an. *Ray et al.* [1981] setzten die Mikrowellenentladung mit anschließendem massenspektrometrischen Nachweis der IO-Radikale ein. Zur Darstellung von IO-Radikalen nutzten sie die Reaktion von  $\text{O} + \text{I}_2$ . Bei 298 K ermittelten sie für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von IO mit NO einen Wert von  $(1,67 \pm 0,16) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . *Atkinson et al.* [1999] wandten die Cavity-Ring-Down-Spektroskopie als Detektionssystem für IO-Radikale an, welche in der Reaktion von  $\text{O}(^3\text{P})$ -Atomen mit  $\text{CF}_3\text{I}$  dargestellt wurde, wobei die  $\text{O}(^3\text{P})$ -Atome durch Photolyse von  $\text{N}_2\text{O}$  bei 193 nm im Badgas Stickstoff bei 9 bzw. 30 Torr und 295 K erzeugt wurden. Als Resultat ihrer Untersuchungen geben sie eine Geschwindigkeitskonstante von  $k = (1,9 \pm 0,5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  an. Die neuesten in der Literatur veröffentlichten Daten zu dieser Reaktion stammen von *Knight et al.* [2001], die die Temperaturabhängigkeit der  $\text{IO} + \text{NO}$ -Reaktion mit Hilfe einer Kombination aus Strömungsreaktor und nachgeschalteter Massenspektrometrie bei 1 Torr Gesamtdruck untersuchten. Die aus einer Mikrowellenentladung stammenden O-Atome wurden mit  $\text{I}_2$  oder  $\text{CF}_3\text{I}$  zu IO-Radikalen umgesetzt und dessen zeitliches Verhalten in einem Überschuß an NO im Temperaturbereich zwischen 273 und 353 K untersucht. Die lineare Regression ihrer temperaturabhängigen Daten liefert einen Arrhenius-Ausdruck von  $(8,3 \pm 2,3) \times 10^{-12} \exp[(269 \pm 85)\text{K}/T] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Tabelle 5.5: Zusammenfassung der in der Literatur angegebenen experimentellen Methoden und ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion  $\text{IO} + \text{NO} \rightarrow \text{I} + \text{NO}_2$  und Vergleich mit dieser Arbeit

| T-Bereich<br>[K] | Geschw.-Konst.<br>[cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]    | Methode | Referenz                        |
|------------------|---|---------|---------------------------------|
| 240...370        | $(1,02 \pm 0,31) \times 10^{-11} \exp[(185 \pm 70)K/T]$ | LP/LIF  | <i>Turnipseed et al.</i> [1995] |
| 242...359        | $(6,9 \pm 1,7) \times 10^{-12} \exp[(328 \pm 71)K/T]$   | LP/UV   | <i>Daykin et al.</i> [1990]     |
| 298              | $(2,8 \pm 0,2) \times 10^{-11}$                         | LP/LIF  | <i>Inoue et al.</i> [1983]      |
| 298              | $(1,67 \pm 0,16) \times 10^{-11}$                       | MW/MS   | <i>Ray et al.</i> [1981]        |
| 295              | $(1,9 \pm 0,5) \times 10^{-11}$                         | LP/CRD  | <i>Atkinson et al.</i> [1999]   |
| 273...353        | $(8,3 \pm 2,3) \times 10^{-12} \exp[(269 \pm 85)K/T]$   | MW/MS   | <i>Knight et al.</i> [2001]     |
| 233...346        | $(3,9 \pm 1) \times 10^{-12} \exp[(420 \pm 65)K/T]$     | LP/LIF  | diese Arbeit                    |

LP: Laserphotolyse, LIF: Laser-Induzierte Fluoreszenz, UV: UV-Absorption, MW: Mikrowellenentladung, MS: Massenspektrometrie, CRD: Cavity-Ring-Down-Spektroskopie

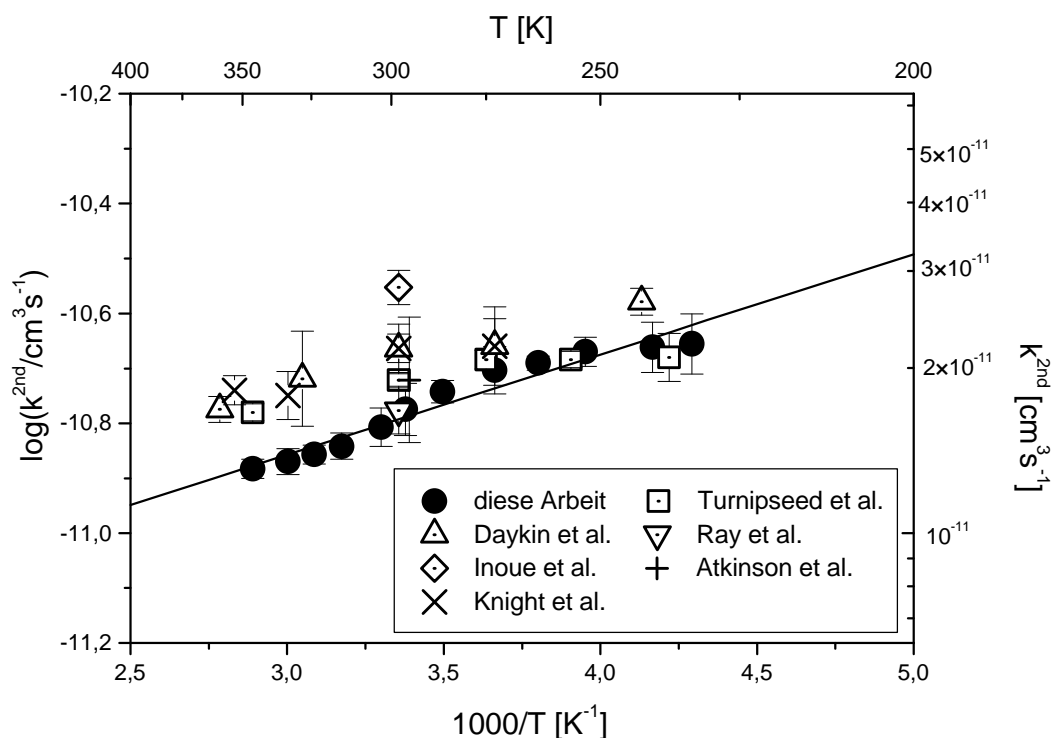


Abbildung 5.14: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion  $\text{IO} + \text{NO} \rightarrow \text{I} + \text{NO}_2$  und Vergleich mit Literaturwerten

### 5.2.2 Die Reaktion $\text{IO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{IONO}_2$

Von den Halogenoxiden  $\text{ClO}$  und  $\text{BrO}$  ist bekannt, daß diese in einer Rekombinationsreaktion mit  $\text{NO}_2$  zu den entsprechenden stabilen Halogenennitratverbindungen reagieren, die als temporäre Senken sowohl für die aktiven Halogene als auch für  $\text{NO}_2$  in der Stratosphäre angesehen werden. Aufgrund des termolekularen Charakters dieser Reaktionen sind die Geschwindigkeitskonstanten sowohl abhängig vom Druck als auch von der Temperatur. Ein Analogieschluß läßt vermuten, daß auch die Reaktion von  $\text{IO}$  mit  $\text{NO}_2$  über einen Rekombinationsmechanismus abläuft und als Reaktionsprodukt das Iodnitrat,  $\text{IONO}_2$ , bildet. Aus diesem Grund wurden zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten sowohl der Druck als auch die Temperatur variiert, um aus den Ergebnissen schließlich Aussagen über die Kinetik und den Reaktionsmechanismus treffen zu können.

Will man die Reaktion von  $\text{IO}$  mit  $\text{NO}_2$  mit Hilfe der LIF-Technik untersuchen, so muß berücksichtigt werden, daß beide Moleküle bei 445,054 nm absorbieren (siehe Abbildung 4.2 und 5.15). Eine genaue Betrachtung der Spektren zeigt allerdings, daß der  $\text{IO}$ -Absorptionsquerschnitt bei dieser Wellenlänge einen um den Faktor 30 größeren Wert aufweist. Wird die Reaktion von  $\text{IO}$  mit  $\text{NO}_2$  aber unter Bedingungen *pseudo-erster* Ordnung in  $\text{IO}$  durchgeführt, so ergibt sich zwangsläufig, daß die  $\text{NO}_2$ -Fluoreszenz nicht vernachlässigt werden darf.

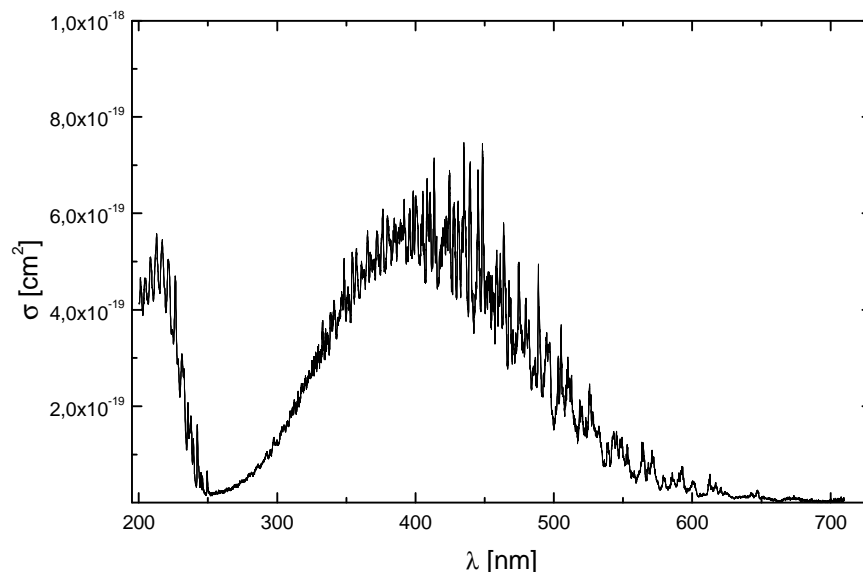


Abbildung 5.15: Absorptionsspektrum von  $\text{NO}_2$  [Schneider et al., 1987]

Um für die kinetischen Untersuchungen die störende  $\text{NO}_2$ -Fluoreszenz weitestgehend zu unterdrücken, wurden die Messungen in synthetischer Luft als Badgas durchgeführt. Durch Verwendung dieses Badgases wird die  $\text{NO}_2$ -Fluoreszenzstrahlung sehr stark gelöscht, während die IO-Fluoreszenz aufgrund der kurzen Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustandes durch die Wahl dieses Badgases deutlich weniger beeinflusst wird. Zusätzlich dazu wurde noch ein Interferenzfilter (IF 470,0 CWL, 50,8 mm SQ, Fa. Coherent) eingesetzt, dessen Transmissionsverhalten in Abbildung 5.16 dargestellt ist.

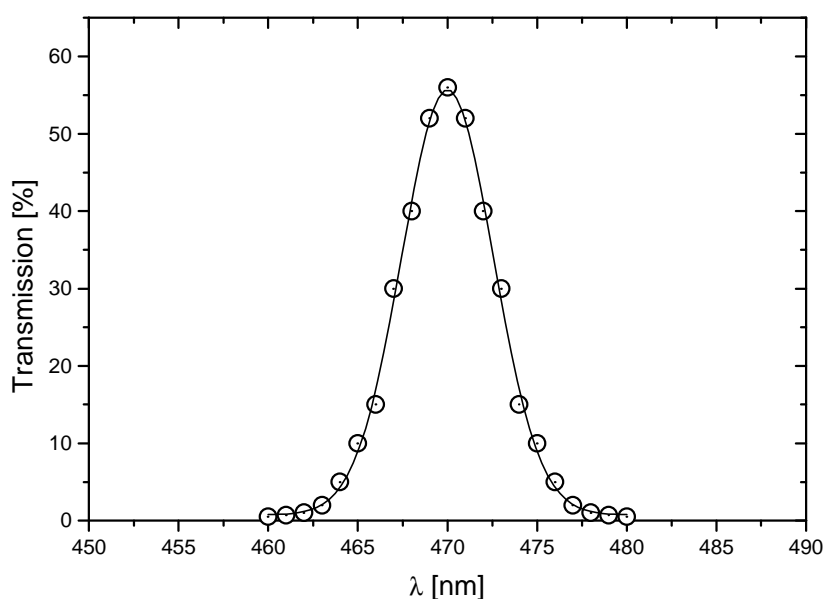


Abbildung 5.16: Transmissionsverhalten des verwendeten Interferenzfilters

Aus Abbildung 5.16 geht hervor, daß der verwendete Filter nur für Licht im Wellenlängenbereich zwischen 460 bis 480 nm transparent ist, wobei die maximale Transmission bei nur 56% liegt. Durch Kombination dieses Interferenzfilters mit einem Langpaßkantenfilter (GG 475/3, Fa. Schott AG) konnte das Streulicht des Farbstofflasers herausgefiltert werden, während die IO-Fluoreszenz für diese Filterkombination durchlässig war. Gleichzeitig konnte durch das Zusammenbringen dieser Filter die restliche  $\text{NO}_2$ -Fluoreszenzstrahlung abgetrennt werden. In wie weit es zu einer Überlagerung der Fluoreszenzspektren des IO-Radikals mit dem  $\text{NO}_2$ -Molekül kommt, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden, da es vom IO-Radikal keine dispergierten Fluoreszenzspektren gibt, was in der kurzen Lebensdauer des elektronisch angeregten IO-Radikals liegt und es zum anderen

keine Fluoreszenzspektren vom NO<sub>2</sub>-Molekül bei einer Anregungswellenlänge von 445,054 nm gibt. Qualitativ kann hier nur gesagt werden, daß durch die Wahl der beiden Filter zum einen das Streulicht des Farbstofflasers vollständig abgetrennt werden konnte und zum anderen durch die Wahl des Badgases und die Filterkombination eine NO<sub>2</sub>-Fluoreszenzstrahlung herausgefiltert bzw. gelöscht werden konnte, während die IO-Fluoreszenz sichtbar blieb.

Für die Untersuchung der Reaktion von IO mit NO<sub>2</sub> kam das Reaktionssystem CF<sub>3</sub>I/O<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub>/hν (λ = 248 nm) zum Einsatz. Durch die gewählte Photolysewellenlänge ist zum einen sichergestellt, daß eine NO<sub>2</sub>-Photolyse (siehe Abbildung 5.15) unterbunden wird und zum anderen eine sehr effektive Ozonphotolyse stattfindet. Aus diesem Grund läßt sich das Reaktionssystem wie folgt beschreiben:

Tabelle 5.6: Reaktionssystem zur Beschreibung der IO-Fluoreszenz-Zeit-Profile in der Untersuchung der Reaktion IO + NO<sub>2</sub> → Produkte

|         | Reaktion   | Geschw.-Konstante                                     | Referenz               |
|---------|--|---|------------------------|
| (J-5-2) | O <sub>3</sub> + hν → O + O <sub>2</sub>                   |   |                        |
| (R-4-4) | O + CF <sub>3</sub> I → IO + CF <sub>3</sub>               | 5,3×10 <sup>-12</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> | Hölscher et al. [1998] |
| (R-5-4) | IO + NO <sub>2</sub> → Produkte                            | Fitparameter  |                        |
| (R-5-5) | O + NO <sub>2</sub> → NO + O <sub>2</sub>                  | 9,7×10 <sup>-12</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> | DeMore et al. [1997]   |
| (R-5-6) | NO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> → 2O <sub>2</sub> + NO    | 3,2×10 <sup>-17</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> | DeMore et al. [1997]   |
| (R-5-7) | CF <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> → CF <sub>3</sub> O + NO | 2,5×10 <sup>-11</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> | Breheny et al. [2000]  |
| (R-5-8) | O <sub>3</sub> + NO → NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>     | 1,8×10 <sup>-14</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> | DeMore et al. [1997]   |

Bedingt durch die gewählten Konzentrationsverhältnisse von CF<sub>3</sub>I zu NO<sub>2</sub> ([CF<sub>3</sub>I] ≥ 10[NO<sub>2</sub>]) kann die Reaktion von O + NO<sub>2</sub> vernachlässigt werden. Die Reaktion von NO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> spielt wegen der geringen Geschwindigkeitskonstante ebenfalls keine Rolle. Aufgrund der geringen Konzentration der CF<sub>3</sub>-Radikale ([CF<sub>3</sub>] = [IO]) kann auch die Reaktion von CF<sub>3</sub> mit NO<sub>2</sub> außer acht gelassen werden. Zusätzlich sei angemerkt, daß alle potentiellen NO-Quellen, selbst wenn sie in größerem Umfang abliefen, keine Bedeutung haben, da NO mit dem eingesetzten Ozon wieder NO<sub>2</sub>-Moleküle zurückbildet.

Die Abbildung 5.17 zeigt gemessene IO-Fluoreszenz-Zeit-Profile, Abbildung 5.18 die entsprechend logarithmierte Auftragung und Abbildung 5.19 die Korrelation der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten *pseudo-erster* Ordnung mit der  $\text{NO}_2$ -Konzentration, jeweils für einen Druck von 273 mbar und einer Temperatur von 286 K.

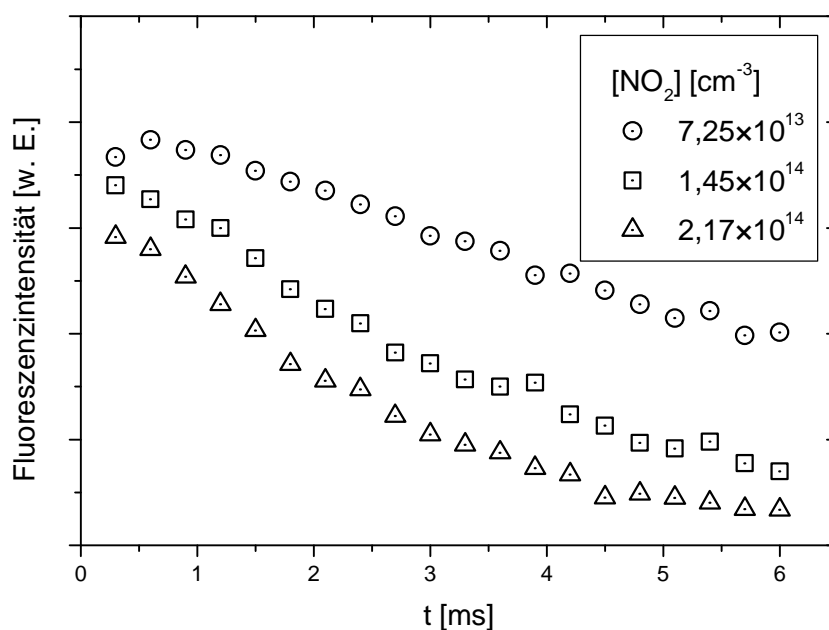


Abbildung 5.17: Gemessene IO-Konzentrations-Zeit-Profile im Reaktionssystem  $\text{CF}_3\text{I}/\text{O}_3/\text{NO}_2/h\nu$  ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ), T: 286 K, p: 273 mbar

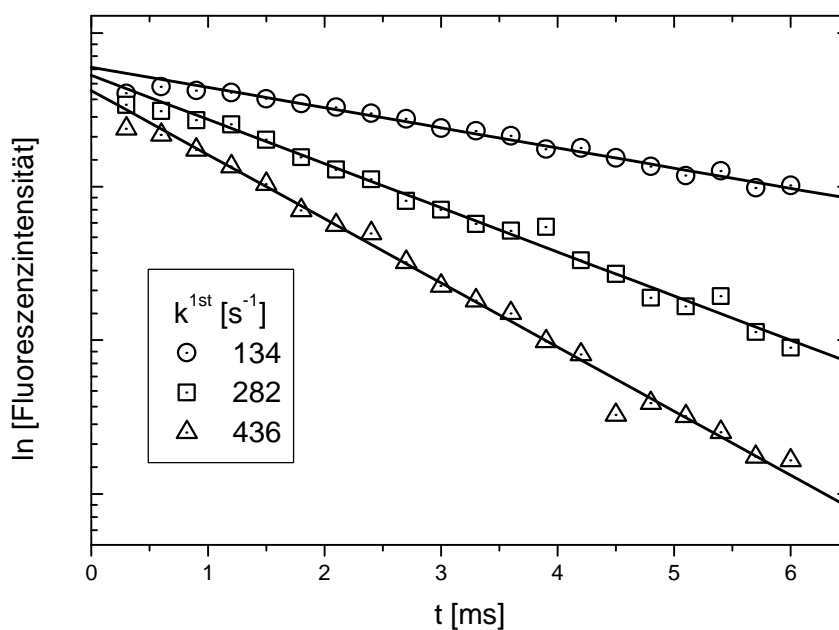


Abbildung 5.18: Auftragung der logarithmierten IO-Fluoreszenz-Intensität gegen die Zeit, T: 286 K, p: 273 mbar

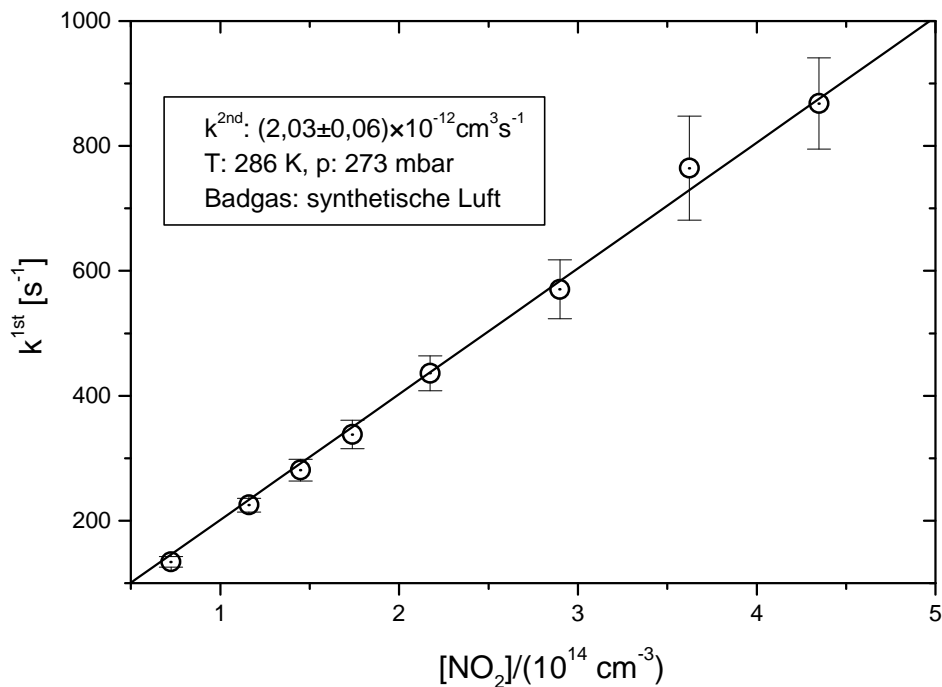


Abbildung 5.19: Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die  $\text{NO}_2$ -Konzentration, T: 286 K, p: 273 mbar

Betrachtet man Abbildung 5.19, so erkennt man einen linearen Zusammenhang der  $\text{NO}_2$ -Konzentration von den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung. Aus diesem Grund entspricht die Steigung der Ausgleichsgeraden der gesuchten Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung. Auf die gerade beschriebene Art wurden die Geschwindigkeitskonstanten für unterschiedliche Temperaturen und Drücke bestimmt.

Im Gegensatz zur Reaktion  $\text{IO} + \text{NO}$  ist die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion sowohl abhängig von der Temperatur als auch vom Druck (siehe Abbildung 5.20), was auf die Existenz eines Rekombinationskanals hinweist.

Die Abbildung 5.20 faßt die Ergebnisse dieser druck- und temperaturabhängigen Messungen zusammen.

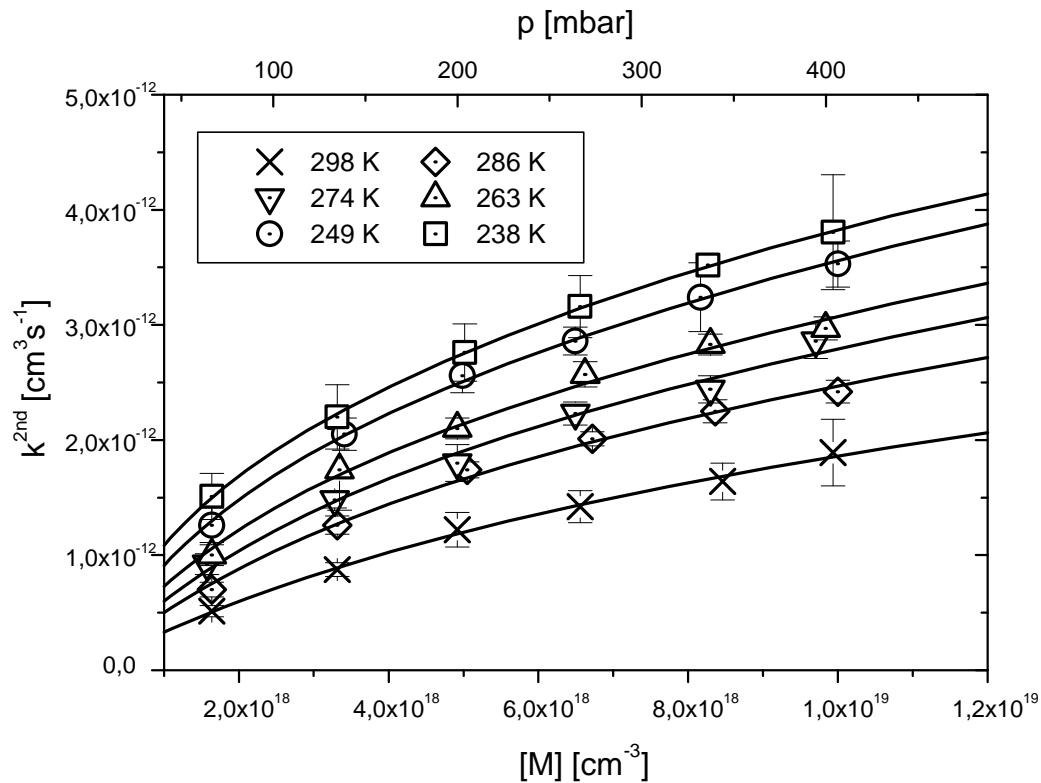


Abbildung 5.20: Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion  $\text{IO} + \text{NO}_2$  bei unterschiedlichen Temperaturen

Einer Analyse von *Troe* [1983] folgend, kann das „fall-off“-Verhalten unimolekularer Reaktionen mit Hilfe der folgenden Beziehung näherungsweise beschrieben werden:

$$k_{\text{uni}} = \frac{k_0 \times [\text{M}]}{1 + \frac{k_0 \times [\text{M}]}{k_\infty}} \times F_C \left( 1 + \left[ \log \left( \frac{k_0 \times [\text{M}]}{k_\infty} \right) \right]^2 \right)^{-1} \quad (5-7)$$

In diesem Ausdruck sind  $k_0$  und  $k_\infty$  Parameter, die den Nieder- bzw. Hochdruckgrenzbereich beschreiben. Rekombinationen stellen die Umkehrreaktion einer Dissoziation dar, wobei der Zusammenhang zwischen  $k_{\text{Rekombination}}$  und  $k_{\text{Dissoziation}}$  immer durch die thermodynamische Gleichgewichtskonstante gegeben wird [Holbrook *et al.*, 1996]. Somit zeigen auch die Geschwindigkeitskonstanten einer Radikalrekombination das für Dissoziationen typische „fall-off“-Verhalten. Im Gegensatz zur Dissoziation findet man bei Rekombinationen eine negative



Temperaturabhängigkeit (siehe Abbildung 5.20). Den Mangel der einfachen Lindemann-Hinshelwood-Theorie ( $F_C = 1$ ), die im „fall-off“-Bereich zu große Geschwindigkeitskonstanten liefert, behebt der  $F_C$ -Term, dessen Größe sich aus vollständigen RRKM-Rechnungen ermitteln läßt. Um gemessene Druckabhängigkeiten auch ohne genaue Kenntnis des exakten  $F_C$ -Werts beschreiben zu können, wird üblicherweise  $F_C = 0,6$  gesetzt [DeMore *et al.*, 1997].

Mit Hilfe der o. g. Beziehung lassen sich die Grenzwertgeschwindigkeitskonstanten  $k_0$  und  $k_\infty$  als Funktion von der Temperatur bestimmen. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 5.7: Temperaturabhängigkeit der Grenzwertgeschwindigkeitskonstanten  $k_0$  und  $k_\infty$  der Reaktion  $\text{IO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{IONO}_2 + \text{M}$

| T [K] | $k_0 \pm 2\sigma$ ( $10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ ) | $k_\infty \pm 2\sigma$ ( $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) |
|-------|--|---|
| 238   | (1,84 $\pm$ 0,08)  | (0,92 $\pm$ 0,02)   |
| 249   | (1,38 $\pm$ 0,13)  | (1,02 $\pm$ 0,53)   |
| 263   | (1,04 $\pm$ 0,20)  | (1,01 $\pm$ 0,10)   |
| 273   | (0,81 $\pm$ 0,20)  | (1,08 $\pm$ 0,16)   |
| 286   | (0,65 $\pm$ 0,10)  | (1,05 $\pm$ 0,10)   |
| 298   | (0,41 $\pm$ 0,06)  | (1,00 $\pm$ 0,09)   |

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für Rekombinationsreaktionen bei einem gegebenen Gesamtdruck  $[\text{M}]$  kann nach Troe *et al.* [1967] bzw. Troe [1977] durch den folgenden Ausdruck beschrieben werden:

$$k_M = k_M^{298\text{K}} \left( \frac{T}{298\text{K}} \right)^{-n} \quad (5-8)$$

Hierbei stellt  $n$  einen temperaturunabhängigen Parameter dar, der allerdings von der Teilchendichte  $[\text{M}]$  abhängig ist.

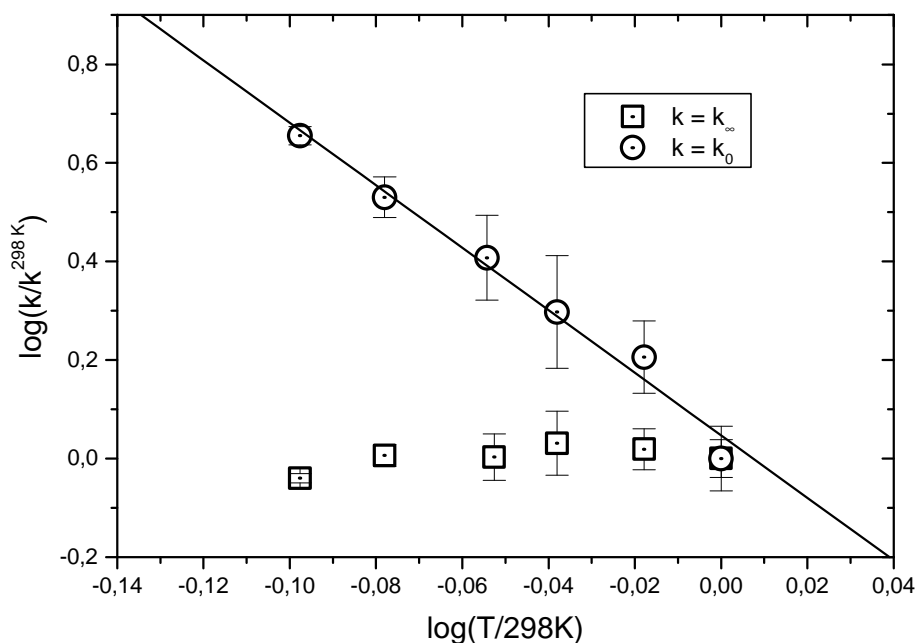


Abbildung 5.21: Temperaturabhängigkeit der Grenzwertgeschwindigkeitskonstanten  $k_0$  und  $k_\infty$  der Reaktion  $\text{IO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{IONO}_2 + \text{M}$

Eine Analyse der in Abbildung 5.21 dargestellten Meßpunkte liefert für den untersuchten Druck- und Temperaturbereich folgende Ausdrücke für die Temperaturabhängigkeit der Grenzwertgeschwindigkeitskonstanten:

$$k_0^{298K} = 4,1 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}, \quad k_0(T) = k_0^{298K} \times \left( \frac{T}{298K} \right)^{-6,3} \quad (5-9)$$

$$k_\infty^{298K} = 1,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \quad k_\infty(T) = k_\infty^{298K} \quad (5-10)$$

*Maguin et al.* [1992] veröffentlichten eine Grenzwertgeschwindigkeitskonstante  $k_0$  von  $(3,6 \pm 1,0) \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$  bei 298 K, die sie mit Hilfe eines Strömungsreaktors im Badgas Helium ermittelten. *Jenkin et al.* [1985] untersuchten diese Reaktion mit Hilfe einer Modulationstechnik im Badgas Stickstoff zwischen 35 und 404 Torr bei 277 K und zwischen 25 und 101 Torr bei 303 K, wobei sie das IO-Radikal über Absorption beobachteten. Die Werte für  $k_0$  und  $k_\infty$  wurden dabei ebenfalls durch die Analyse der „fall-off“-Daten mit Hilfe des Troe-Formalismus (Gleichung 5-7) erhalten. Mit einem  $F_C$ -Wert von 0,4 ermittelten sie die Geschwindigkeitskonstante für den Niederdruckgrenzwert bei 277 K zu  $(4,3 \pm 2) \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ , für die Geschwindigkeitskonstante im Hochdruckgrenzwert bei 277 K geben sie einen Zahlenwert von

$(1,6^{+0,6}_{-0,8}) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  an. *Daykin et al.* [1990] untersuchten diese Reaktion über einen Temperaturbereich von 254 - 354 K und einen Druckbereich von 40 - 750 Torr unter Anwendung der Laserphotolyse / Laserlangwegabsorption in Stickstoff als Badgas. Wie in den Arbeiten von *Jenkin et al.* setzten auch sie den  $F_C$ -Wert auf 0,4 und bestimmten bei 298 K für  $k_0$  einen Wert von  $7,6 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ . Als Ergebnis ihrer druck- und temperaturabhängigen Messungen gaben sie für die Geschwindigkeitskonstante im Niederdruckgrenzwert einen Wert von  $k_0(T) = 7,7 \times 10^{-31} (T/300)^{-5,0} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$  an, den Wert für die Geschwindigkeitskonstante im Hochdruckgrenzbereich bestimmten sie zu  $k_\infty = 1,55 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , unabhängig von der Temperatur. An dieser Stelle sei allerdings angemerkt, daß *Daykin et al.* für die Analyse ihrer druck- und temperaturabhängigen Messungen, mit Ausnahme der Werte bei 298 K, jeweils nur zwei Datenpunkte herangezogen haben. Aus diesem Grund dürften die Bestimmungen der Grenzwertkonstanten mit einem größeren Fehler behaftet sein als in der hier vorliegenden Arbeit.

Tabelle 5.8: Zusammenfassung der in der Literatur angegebenen experimentellen Methoden und ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion  $\text{IO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{IONO}_2 + \text{M}$  und Vergleich mit dieser Arbeit

| T-Bereich<br>[K] | Geschw.-Konst.   | Methode | Referenz                    |
|------------------|--|---------|-----------------------------|
| 277              | $k_0 = (4,3 \pm 2,0) \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} [\text{N}_2]$                   | MT/UV   | <i>Jenkin et al.</i> [1985] |
| 277              | $k_\infty = (1,6^{+0,6}_{-0,8}) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} [\text{N}_2]$        | MT/UV   | <i>Jenkin et al.</i> [1985] |
| 254...354        | $k_0(T) = 7,7 \times 10^{-31} (T/300 \text{ K})^{-5} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} [\text{N}_2]$   | LP/UV   | <i>Daykin et al.</i> [1990] |
| 254...354        | $k_\infty(T) = 1,55 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} [\text{N}_2]$                    | LP/UV   | <i>Daykin et al.</i> [1990] |
| 298              | $k_0 = (3,6 \pm 1,0) \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} [\text{He}]$                    | MW/MS   | <i>Maguin et al.</i> [1992] |
| 298              | $k_0 = (7,9 \pm 2,2) \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} [\text{N}_2]$                   | MW/MS   | <i>Maguin et al.</i> [1992] |
| 238...298        | $k_0(T) = 4,1 \times 10^{-31} (T/298 \text{ K})^{-6,3} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} [\text{N}_2]$ | LP/LIF  | diese Arbeit                |
| 238...298        | $k_\infty(T) = 1,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} [\text{N}_2]$                     | LP/LIF  | diese Arbeit                |

MT: Modulationstechnik, UV: UV-Absorption, LP: Laserphotolyse, MW: Mikrowellenentladung, MS: Massenspektrometrie, LIF: Laser-Induzierte Fluoreszenz

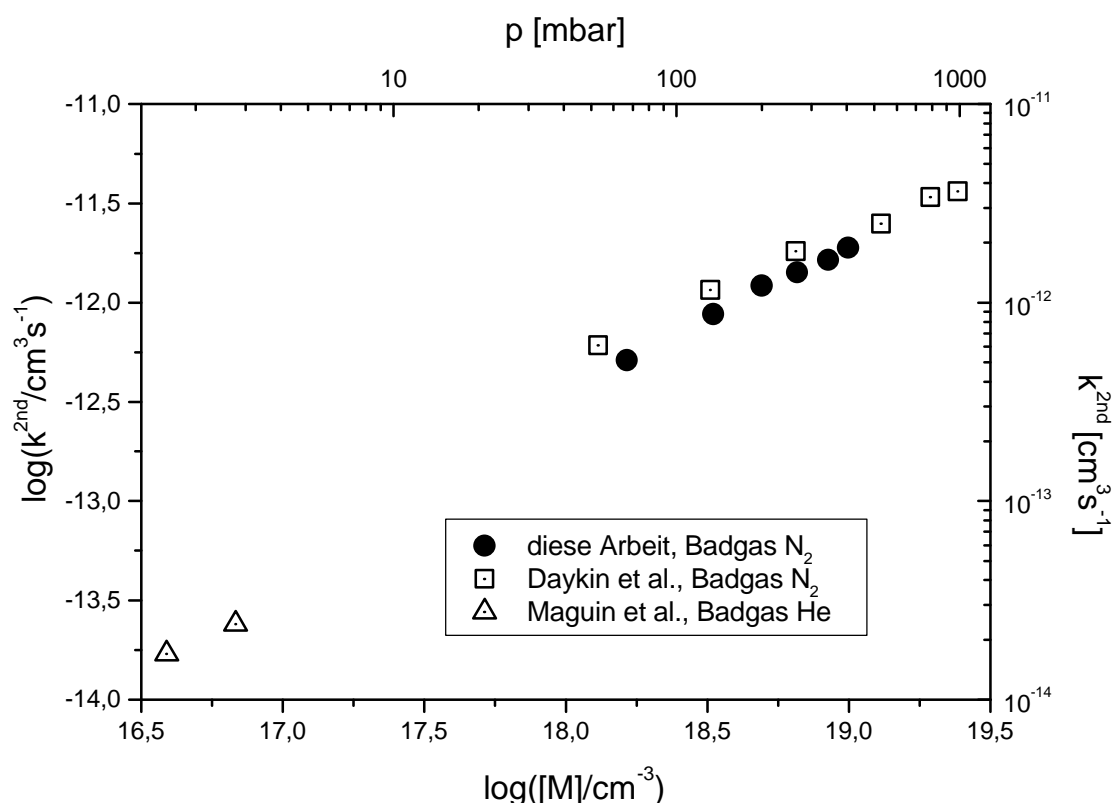


Abbildung 5.22: Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion  $\text{IO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{IONO}_2 + \text{M}$  bei 298 K und Vergleich mit Literaturwerten

### 5.2.3 Die Reaktion $\text{IO} + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{I} + \text{O}_2$

Um einen durch die Iodchemie bedingten Ozonabbau auch in mittleren und höheren Schichten der Stratosphäre evaluieren zu können, müssen u. a. auch gesicherte Kenntnisse zur Kinetik der Reaktion von IO-Radikalen mit O-Atomen vorhanden sein. Neben dieser atmosphären-chemischen Relevanz ist die Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion zudem wichtig für die Interpretation von Labordaten zum IO-Radikal, wie bereits in Kapitel 4 angemerkt wurde.

Für die Untersuchung dieser Reaktion wurde eine Reaktionsmischung von  $\text{I}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  einer Photolysewellenlänge von 193 nm unterworfen. Dabei mußten die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß die durch  $\text{N}_2\text{O}$ -Photolyse gebildeten  $\text{O}(^3\text{P})$ -Atome im Überschuß zu den  $\text{I}_2$ -Molekülen vorlagen. Aus diesem Grund

wurden N<sub>2</sub>O-Gasmischungen mit einem Molenbruch von bis zu 5 % verwendet, was unter den eingestellten Versuchsbedingungen dann N<sub>2</sub>O-Konzentrationen im Reaktor von bis zu einigen 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> entsprachen. Außerdem ist eine genaue Kenntnis der I<sub>2</sub>-Konzentration in der Gasmischung notwendig, um sicherzustellen, daß eine quantitative Konversion von I<sub>2</sub>-Molekülen zu IO-Radikalen erfolgt. Deshalb wurden verdünnte I<sub>2</sub>-Gasmischungen hergestellt, deren Mischungsverhältnisse dann mit Hilfe von Absorptionsmessungen in der LIF-Zelle (siehe Kapitel 2) bestimmt wurden.

Die Untersuchung dieser Reaktion konnte nicht unter Bedingungen *pseudo-erster* Ordnung durchgeführt werden, da bereits im Aufbau befindliche IO-Radikale mit O(<sup>3</sup>P)-Atomen reagieren. Aus diesem Grund mußten die gemessenen IO-Fluoreszenz-Zeit-Profile in IO-Konzentrations-Zeit-Profile umgerechnet und diese Profile anschließend simuliert werden. Dazu wurde folgendes Reaktionssystem aufgestellt:

Tabelle 5.9: Reaktionssystem zur Simulation des IO-Konzentrations-Zeit-Profils im System N<sub>2</sub>O/I<sub>2</sub>/hν (λ = 193 nm)

|         | Reaktion  | Geschw.-Konst.  | Referenz               |
|---------|---|---|------------------------|
| (J-5-1) | N <sub>2</sub> O + hν → N <sub>2</sub> + O( <sup>1</sup> D)               | -   | -                      |
| (R-4-2) | O( <sup>1</sup> D) + N <sub>2</sub> → O( <sup>3</sup> P) + N <sub>2</sub> | 2,6×10 <sup>-11</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> | DeMore et al. [1997]   |
| (R-4-3) | O( <sup>3</sup> P) + I <sub>2</sub> → IO + I                              | 1,3×10 <sup>-10</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> | Hölscher et al. [1998] |
| (R-4-6) | O( <sup>3</sup> P) + IO → I + O <sub>2</sub>                              | Fitparameter  | diese Arbeit           |
| (R-5-9) | I + I → I <sub>2</sub>  | 1,2×10 <sup>-12</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> | Laszlo et al. [1995]   |
| (R-5-1) | IO + IO → Produkte  | 8,6×10 <sup>-11</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> | diese Arbeit           |
| (D)     | IO → Diffusion  | 50 s <sup>-1</sup>                                    | diese Arbeit           |

Für die Bestimmung absoluter IO-Konzentrationen wurde für die Reaktion (R-4-6) zunächst eine Geschwindigkeitskonstante von  $k = 1,3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , in Analogie zum Wert für die Reaktion O(<sup>3</sup>P) + I<sub>2</sub>, angenommen und obiges Reaktionssystem simuliert. Dem Meßpunkt mit der größten Fluoreszenzintensität wurde anschließend

jeweils die maximale Konzentration aus den simulierten Zeit-Profilen zugeordnet und die übrigen Meßpunkte auf diesen normiert.

Den eigentlichen Simulationsrechnungen ging ein notwendiger Sensitivitätstest voraus. Dieser Test ist unumgänglich in Hinblick auf die sich daran anschließende Messung, um feststellen zu können, ob auch kleine Unterschiede in der zu bestimmenden Geschwindigkeitskonstante einen signifikanten Einfluß auf die zu simulierenden Profile nehmen. Aus diesem Grund wurden IO-Konzentrations-Zeit-Profile für unterschiedliche Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion  $\text{O}(^3\text{P}) + \text{IO}$  unter Beibehaltung der übrigen Startparameter mit Hilfe des Iterationsprogramms „GEPASI 3,21“ [Mendes, 1993; 1997; Mendes et al., 1998] berechnet. Das Ergebnis einer solchen Simulation ist in Abbildung 5.23 gezeigt.

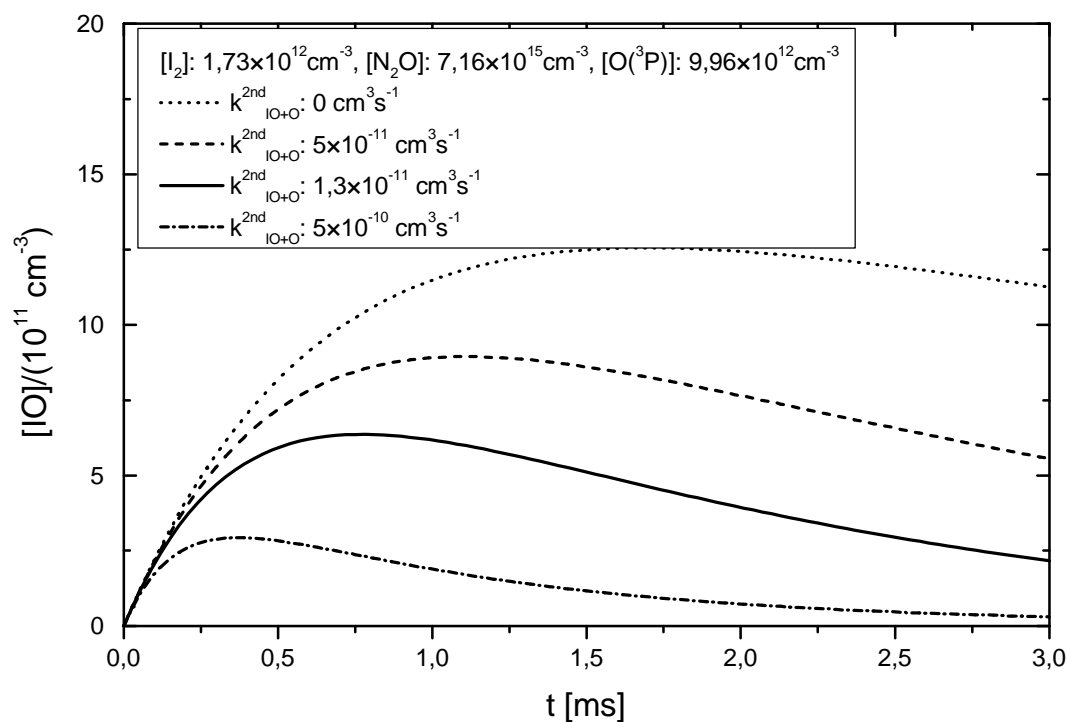


Abbildung 5.23: Sensitivität der simulierten Profile bezüglich  $k_{\text{R-4-6}}$  für die Reaktion  $\text{IO}+\text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{I}+\text{O}_2$

Aus Abbildung 5.23 geht hervor, daß die simulierten IO-Profile sehr sensitiv auf die gesuchte Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{R-4-6}}$  reagieren. Somit sollte eine Bestimmung

der Geschwindigkeitskonstante  $k_{R-4-6}$  allein durch Simulationsrechnungen einen genügend genauen Wert liefern.

Die Abbildung 5.24 zeigt exemplarisch ein gemessenes IO-Profil für die Reaktion  $\text{IO} + \text{O}(^3\text{P})$  und die beste Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{R-4-6}$  an die erhaltenen Meßpunkte.

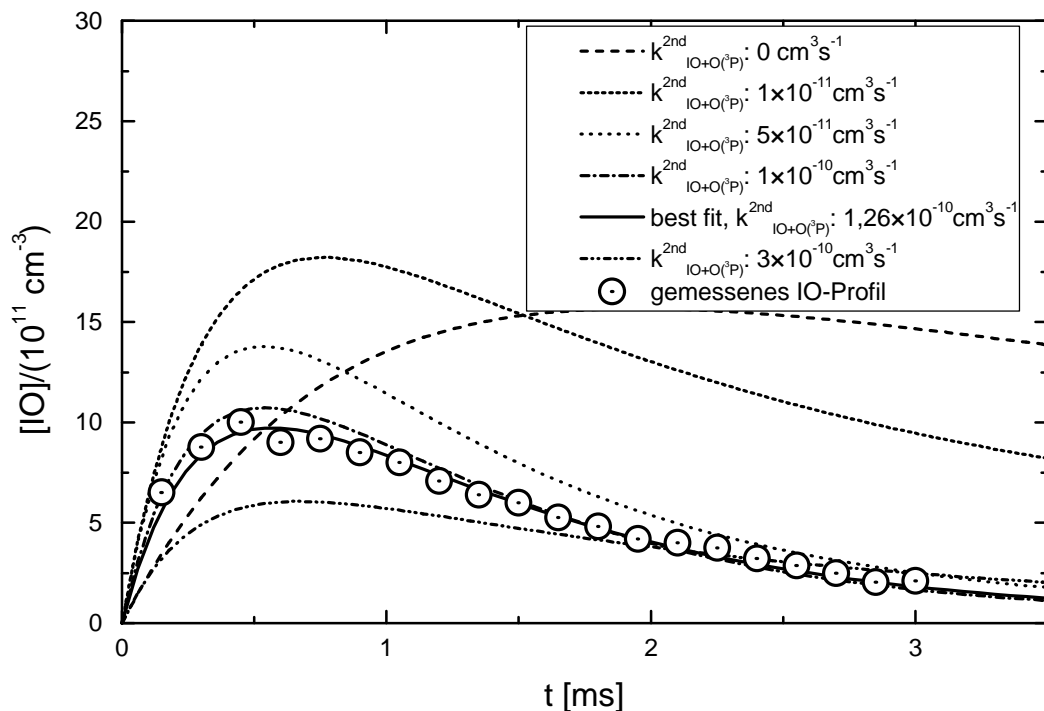


Abbildung 5.24: Vergleich zwischen gemessenen und simulierten IO-Konzentrations-Zeit-Profilen für die Reaktion  $\text{IO} + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{I} + \text{O}_2$ ;  $[\text{I}_2]: 2,6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{N}_2\text{O}]: 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{O}(^3\text{P})]_0: 1,4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$

Mit den Werten aus obiger Abbildung ergab sich als beste Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten an das gemessene IO-Profil ein Wert von  $(1,26 \pm 0,1) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurden insgesamt zehn Messungen durchgeführt, wobei sowohl die Laserenergie, die  $\text{I}_2$ - als auch die  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentration und somit auch die anfängliche  $\text{O}(^3\text{P})$ -Konzentration variiert wurden.

Die jeweiligen Versuchsbedingungen und die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 5.10 aufgeführt.

Tabelle 5.10: Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen für die Reaktion  $\text{IO} + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{I} + \text{O}_2$  und erhaltene Geschwindigkeitskonstanten

| $[\text{I}_2] [\text{cm}^{-3}]$ | $[\text{N}_2\text{O}] [\text{cm}^{-3}]$ | $[\text{O}(^3\text{P})] [\text{cm}^{-3}]$ | $k^{2\text{nd}} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$ |
|---------------------------------|---|---|--|
| $2,6 \times 10^{12}$            | $1,0 \times 10^{16}$                    | $1,4 \times 10^{13}$                      | $1,26 \times 10^{-10}$                       |
| $2,6 \times 10^{12}$            | $7,2 \times 10^{15}$                    | $9,9 \times 10^{12}$                      | $1,18 \times 10^{-10}$                       |
| $2,6 \times 10^{12}$            | $3,6 \times 10^{15}$                    | $5,0 \times 10^{12}$                      | $1,05 \times 10^{-10}$                       |
| $1,7 \times 10^{12}$            | $7,2 \times 10^{15}$                    | $9,9 \times 10^{12}$                      | $1,05 \times 10^{-10}$                       |
| $3,0 \times 10^{12}$            | $7,2 \times 10^{15}$                    | $9,9 \times 10^{12}$                      | $1,10 \times 10^{-10}$                       |
| $4,0 \times 10^{12}$            | $1,2 \times 10^{16}$                    | $2,2 \times 10^{13}$                      | $1,24 \times 10^{-10}$                       |
| $3,0 \times 10^{12}$            | $1,1 \times 10^{16}$                    | $1,9 \times 10^{13}$                      | $1,20 \times 10^{-10}$                       |
| $3,0 \times 10^{12}$            | $8,9 \times 10^{15}$                    | $1,6 \times 10^{13}$                      | $1,03 \times 10^{-10}$                       |
| $2,4 \times 10^{12}$            | $8,9 \times 10^{15}$                    | $1,6 \times 10^{13}$                      | $1,10 \times 10^{-10}$                       |
| $2,0 \times 10^{12}$            | $7,2 \times 10^{15}$                    | $1,3 \times 10^{13}$                      | $1,12 \times 10^{-10}$                       |
|                                 |   |   | Mittelwert:                                  |
|                                 |   |   | $1,13 \times 10^{-10}$                       |

Als Mittelwert für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $\text{IO} + \text{O}(^3\text{P})$  ergibt sich ein Wert von  $k_{\text{R-4-6}} = (1,13 \pm 0,1) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ . Da der Wert für diese Geschwindigkeitskonstante nahe der Stoßzahl liegt, ist eine Temperaturabhängigkeit für diese Reaktion nicht zu erwarten und wurde deshalb nicht weiter untersucht.

*Atkinson et al.* [1992] schätzten den Wert für die Geschwindigkeitskonstante zu  $3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$  ab, wobei dieser Wert in den Modellrechnungen von *Solomon et al.* [1994] Verwendung fand. Die erste Messung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten stammt von *Laszlo et al.* [1995], die im Rahmen ihrer Untersuchungen zur Bestimmung des IO-Absorptionsquerschnitts und zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der IO-Selbstreaktion auch die Kinetik der  $\text{IO} + \text{O}$ -Reaktion



untersuchten. Sie verfolgten dabei das zeitliche Verhalten der IO-Radikale in einem Überschuß an O-Atomen und analysierten den Verlauf mit Hilfe einer numerischen Simulation, indem sie die anfängliche O-Atom-Konzentration sowie die Geschwindigkeitskonstanten für die  $I_2 + O$ - und die  $IO + O$ -Reaktion als Variablen einsetzten. Als Ergebnis dieses 3-Parameter-Fits geben sie einen Wert für die Geschwindigkeitskonstante von  $(1,2 \pm 0,5) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bei 200 Torr und  $295 \pm 2 \text{ K}$  an.

*Payne et al.* [1998] nutzten zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten einen Strömungs-reaktor mit Mikrowellenentladung und nachgeschaltetem Massenspektrometer im Reaktionssystem  $O_2/I_2$ . Die Bestimmung absoluter O-Atom-Konzentrationen erfolgte dabei in separaten Titrationsexperimenten in einem großen Überschuß an  $NO_2$ , wobei die Abnahme des  $NO_2$ -Signals als Maß für die durch Mikrowellenentladung von Sauerstoffmolekülen dargestellten O-Atome angesehen wurde. Die IO-Darstellung erfolgte durch Umsatz von O-Atomen mit  $I_2$ , wobei die O-Atome im Überschuß zu den  $I_2$ -Molekülen eingesetzt wurden. Durch Anpassen der gesuchten Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion  $IO + O$  an die erhaltenen Meßwerte unter Kenntnis der übrigen Parameter wie die Geschwindigkeitskonstante der IO-Selbstreaktion und der  $I_2 + O$ -Reaktion wurde die Geschwindigkeitskonstante zu  $(1,5 \pm 0,7) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bestimmt.

Durch Einsatz eines Strömungsreaktors mit Mikrowellenentladung und nachgeschaltetem Chemilumineszenzdetektor untersuchten *Canosa-Mas et al.* [1999] diese Reaktion im System  $O_2/I_2$ . Die durch Mikrowellenentladung dargestellten O-Atome wurden zur Quantifizierung mit  $NO$  zu  $NO_2^*$  umgesetzt, dessen Chemilumineszenz-Intensität dann als Maß für die O-Atom-Konzentration galt. Das zeitliche Verhalten der IO-Radikale wurde an Hand von Simulationsrechnungen beschrieben, wobei einzig die Geschwindigkeitskonstante der gesuchten Reaktion an die erhaltenen Meßpunkte angepaßt wurde. Als Ergebnis dieser Meßreihen geben *Canosa-Mas et al.* eine Geschwindigkeitskonstante von  $(1,35 \pm 0,15) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bei einem Gesamtdruck von 1,7 - 2 Torr und  $296 \pm 1 \text{ K}$  an.

Tabelle 5.11: Zusammenfassung der in der Literatur angegebenen experimentellen Methoden und ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion  $\text{IO} + \text{O} \rightarrow \text{I} + \text{O}_2$  und Vergleich mit dieser Arbeit

| T-Bereich<br>[K] | Geschw.-Konst.<br>[cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ] | Methode | Referenz                        |
|------------------|--|---------|---------------------------------|
| 298              | $(1,20 \pm 0,50) \times 10^{-10}$                    | LP/UV   | <i>Laszlo et al</i> [1995]      |
| 298              | $(1,50 \pm 0,70) \times 10^{-10}$                    | MW/MS   | <i>Payne et al.</i> [1998]      |
| 296              | $(1,35 \pm 0,15) \times 10^{-10}$                    | MW/CL   | <i>Canosa-Mas et al.</i> [1999] |
| 286              | $(1,13 \pm 0,10) \times 10^{-10}$                    | LP/LIF  | diese Arbeit                    |

LP: Laserphotolyse, UV: UV-Absorption, MW: Mikrowellenentladung, MS: Massenspektrometrie, CL: Chemilumineszenz, LIF: Laser-Induzierte Fluoreszenz

#### 5.2.4 Die Reaktion IO + OCIO

In diesem und in den darauffolgenden zwei Kapiteln werden Reaktionen von IO-Radikalen mit solchen Molekülen vorgestellt, die als Vorläufersubstanzen für ClO-Radikale Verwendung fanden (siehe Kapitel 5.2.7). ClO-Radikale wurden dabei durch die Reaktion von Cl-Atomen mit OCIO zu 2 ClO, durch den Umsatz von Cl-Atomen mit O<sub>3</sub> zu ClO und O<sub>2</sub> oder aber durch die Reaktion von F-Atomen mit Cl<sub>2</sub>O zu FCl und ClO dargestellt, wobei die Cl- bzw. F-Atome über eine Mikrowellenentladung von Cl<sub>2</sub> bzw. F<sub>2</sub> dargestellt und quantitativ mit den entsprechenden Vorläufermolekülen umgesetzt wurden. Für die Einstellung geeigneter Konzentrationen im Experiment und zur Auswertung der IO-Profile in der Reaktion von IO mit ClO ist die Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von IO mit OCIO, F<sub>2</sub> und Cl<sub>2</sub>O dringend erforderlich. Kinetische Untersuchungen zur Reaktion von IO-Radikalen mit O<sub>3</sub> wurden nicht durchgeführt, da diese Reaktion mit einer Geschwindigkeitskonstanten  $< 1,2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bei T = 292 K abläuft [*Buben et al.*, 1994].

OCIO-Radikale wurden wie in Kapitel 3 beschrieben dargestellt und direkt nach erfolgter Synthese absorptionsspektroskopisch untersucht. Die Abbildung 5.25 zeigt ein mit Hilfe der Deuteriumlampe und des Monochromators (siehe Kapitel 2) an der

LIF-Zelle aufgenommenes OCIO-Absorptionsspektrum unmittelbar nach der Synthese, gemeinsam mit einem von *Wahner et al.* [1987] publizierten OCIO-Absorptionsspektrum.

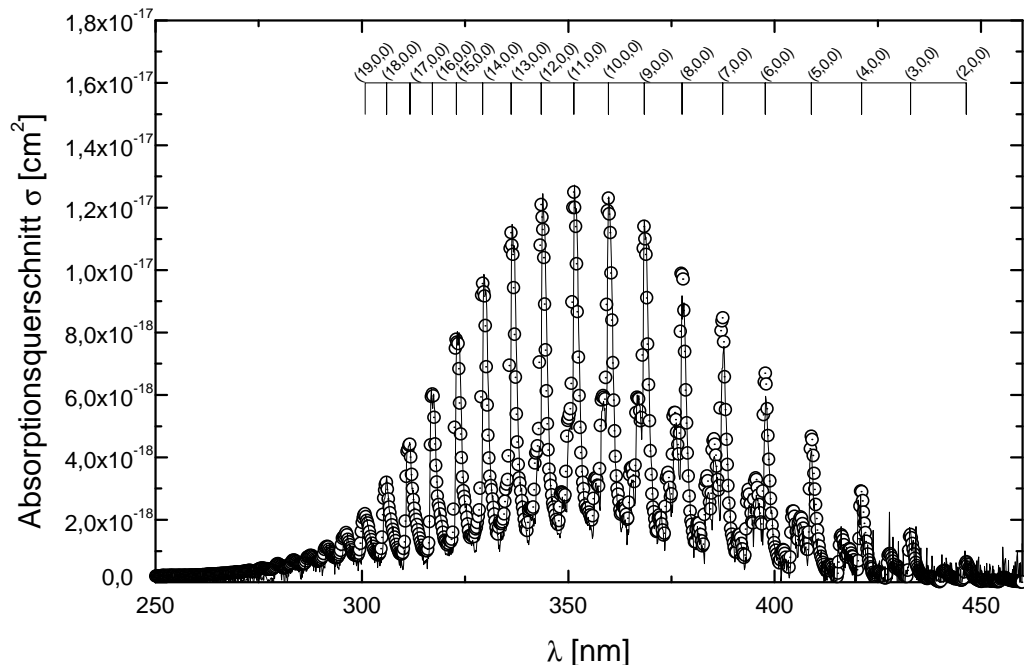


Abbildung 5.25: Vergleich der OCIO-Absorptionsspektren (—: diese Arbeit, ○: *Wahner et al.* [1987])

Man erkennt im Bereich zwischen 250...450 nm ein stark strukturiertes Absorptionsspektrum, wobei die einzelnen Banden den Schwingungsmoden zugeordnet sind.

Wie bereits in Kapitel 3 angemerkt, zersetzt sich OCIO autokatalytisch oder durch Einwirkung von Licht oder Wärme. Um dieses Verhalten zu überprüfen und um Aussagen über die Geschwindigkeit dieser Prozesse treffen zu können, wurde das Absorptionsverhalten einer OCIO-Mischung direkt nach der Synthese und nach weiteren 24 Stunden Lagerung im Vorratskolben unter sonst identischen Bedingungen mit Hilfe des Diodenzeilenspektrometers in der LIF-Zelle (siehe Kapitel 2) bestimmt. Die folgende Abbildung 5.26 zeigt die so erhaltenen Spektren.

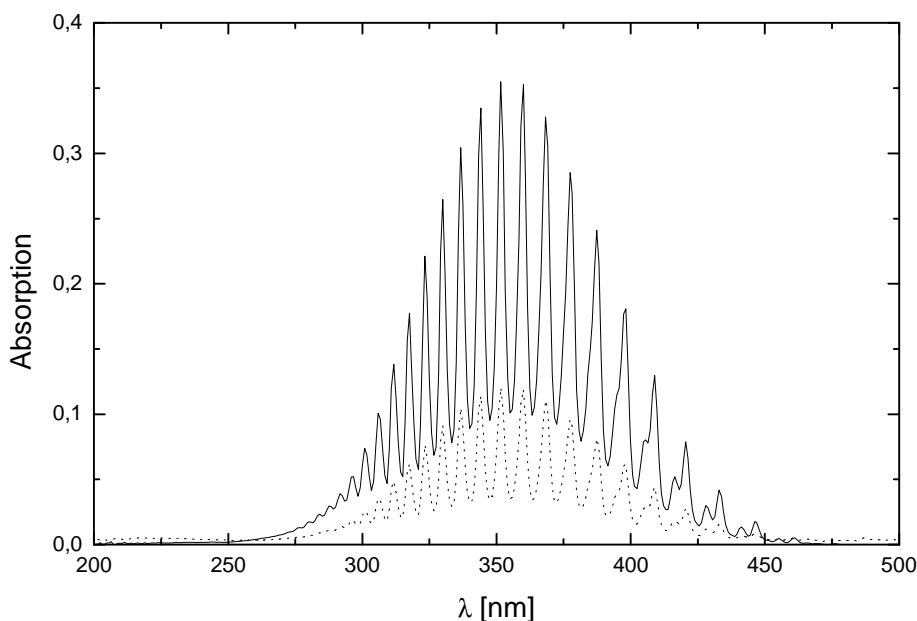


Abbildung 5.26: Absorptionsverhalten einer OCIO-Gasmischung direkt nach der Synthese (—) und nach 24 stündiger Lagerung im Vorratskolben (.....)

Aus obiger Abbildung wird deutlich, daß sich die OCIO-Gasmischung innerhalb von 24 Stunden deutlich zersetzt hat. Dieses Verhalten ist insofern ungünstig, als daß eine quantitative Bestimmung der OCIO-Menge nicht mehr möglich ist und auch keine Aussagen über die Art und die Menge der Zersetzungsprodukte getroffen werden können (siehe Kapitel 3). Ob sich unter den Zersetzungsprodukten auch  $\text{Cl}_2$  und  $\text{O}_2$  befinden, kann an dieser Stelle nicht eindeutig geklärt werden, da die  $\text{Cl}_2$ -Absorptionsbande unter der OCIO-Bande liegt und einen um den Faktor 50 schwächere Absorptionskoeffizienten aufweist.

Eine Passivierung des OCIO-Vorratskolbens zeigte keinerlei Auswirkung auf das gerade beschriebene Verhalten, so daß für jeden Versuchstag eine frisch dargestellte OCIO-Gasmischung für die Experimente verwendet wurde.

Für die Untersuchung der Reaktion von IO mit OCIO wurden die IO-Radikale durch die 193 nm Photolyse von  $\text{N}_2\text{O}$  und anschließendem Umsatz der so dargestellten O-Atome mit einem großen Überschuß an  $\text{CF}_3\text{I}$  dargestellt. Durch eine ausreichend hohe  $\text{CF}_3\text{I}$ -Konzentration gegenüber der OCIO-Konzentration ( $[\text{CF}_3\text{I}] > 10 [\text{OCIO}]$ ) bleibt die Konkurrenzreaktion von O-Atomen mit OCIO-Molekülen ohne Einfluß auf die beobachteten IO-Profile.

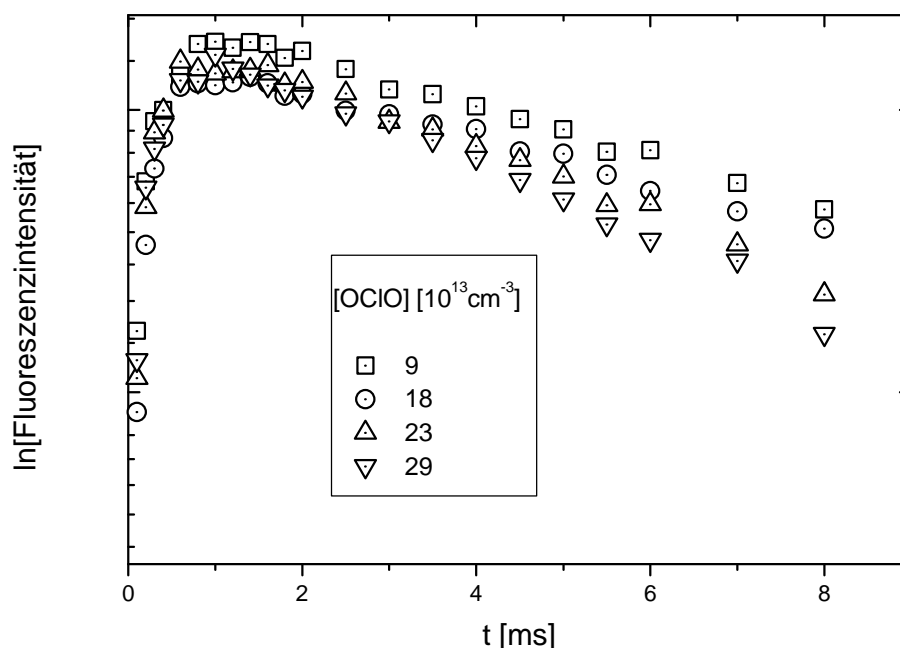


Abbildung 5.27: Auftragung der logarithmierten IO-Fluoreszenzprofile gegen die Zeit für unterschiedliche OCIO-Konzentrationen für  $T = 286 \text{ K}$

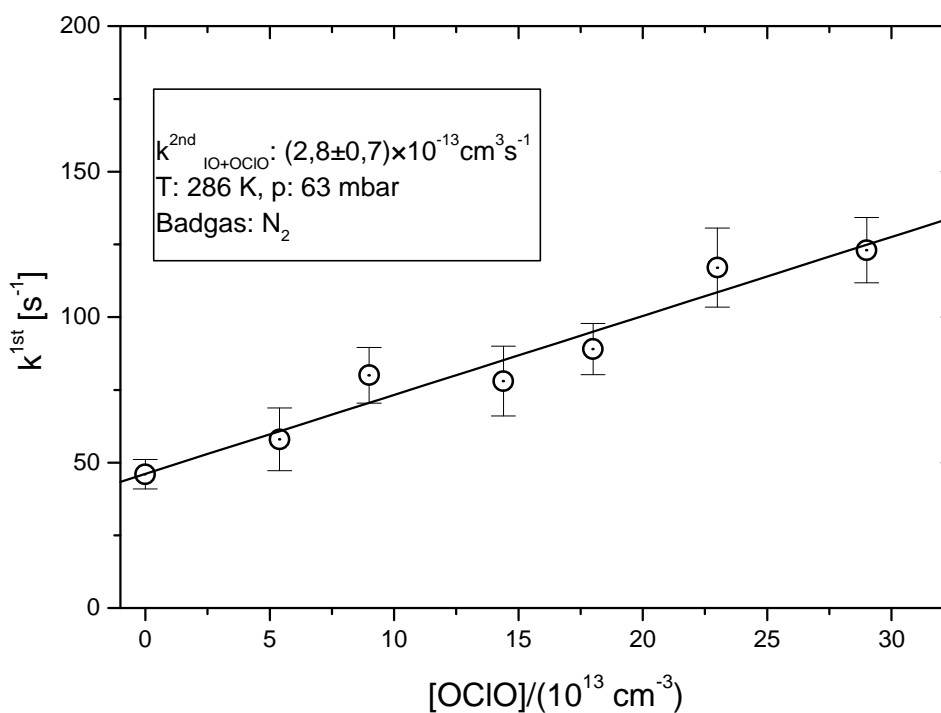


Abbildung 5.28: Auftragung der berechneten Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung gegen die OCIO-Konzentration in der Reaktion  $\text{IO} + \text{OCIO} \rightarrow \text{Produkte}$

Die Analyse der in Abbildung 5.28 dargestellten Meßpunkte liefert eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_{\text{IO}+\text{OCIO}} = (2,8 \pm 0,7) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bei einer Temperatur von 286 K.

Betrachtet man die Thermodynamik dieser Reaktion, so ist der Produktkanal



mit  $-32,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  exotherm, was Anlaß zu der Vermutung gibt, daß diese Reaktion eine geeignete Quelle für OIO-Moleküle darstellen könnte. Sofern der genannte Produktkanal der einzige zugängliche wäre, sollte es mit Hilfe dieser Reaktion möglich sein, Absorptionsquerschnitte des OIO-Moleküls bestimmen zu können, da die Abnahme der OCIO-Konzentration in direktem Zusammenhang mit der Zunahme der OIO-Menge stehen würde. Weiterführende Untersuchungen in diese Richtung wurden allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

### 5.2.5 Die Reaktion $\text{IO} + \text{F}_2$

Wie bereits erwähnt, wurde auch diese Reaktion im Hinblick auf die Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion von IO mit ClO untersucht. *Turnipseed et al.* [1997] geben für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von IO mit  $\text{Cl}_2$  als Obergrenze einen Wert von  $k_{\text{IO} + \text{Cl}_2} < 2 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  an. Ein Analogieschluß läßt vermuten, daß auch die Reaktion von IO mit  $\text{F}_2$  in dieser Größenordnung liegen sollte. Um eine so kleine Geschwindigkeitskonstante messen zu können, mußte die  $\text{F}_2$ -Konzentration im Reaktor ausreichend hoch gewählt werden (s. u.). Die Darstellung der IO-Radikale erfolgte dabei wie in der zuletzt beschriebenen Untersuchung, während die  $\text{F}_2$ -Moleküle einer vorgefertigten Gasmischung (siehe Kapitel 3) entnommen wurden. Trotz der eingesetzten  $\text{F}_2$ -Konzentrationen von bis zu  $1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  spielt die Reaktion von O-Atomen mit  $\text{F}_2$ -Molekülen aufgrund der von *Krech et al.* [1979] ermittelten Geschwindigkeitskonstante von  $2 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bei  $T = 286 \text{ K}$  keine Rolle. Aus diesem Grund wurden die gemessenen IO-Profile nach Erreichen des Maximums linearisiert und auf diese Weise die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung in Abhängigkeit von der  $\text{F}_2$ -Konzentration bestimmt. Das Ergebnis dieser Analyse ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

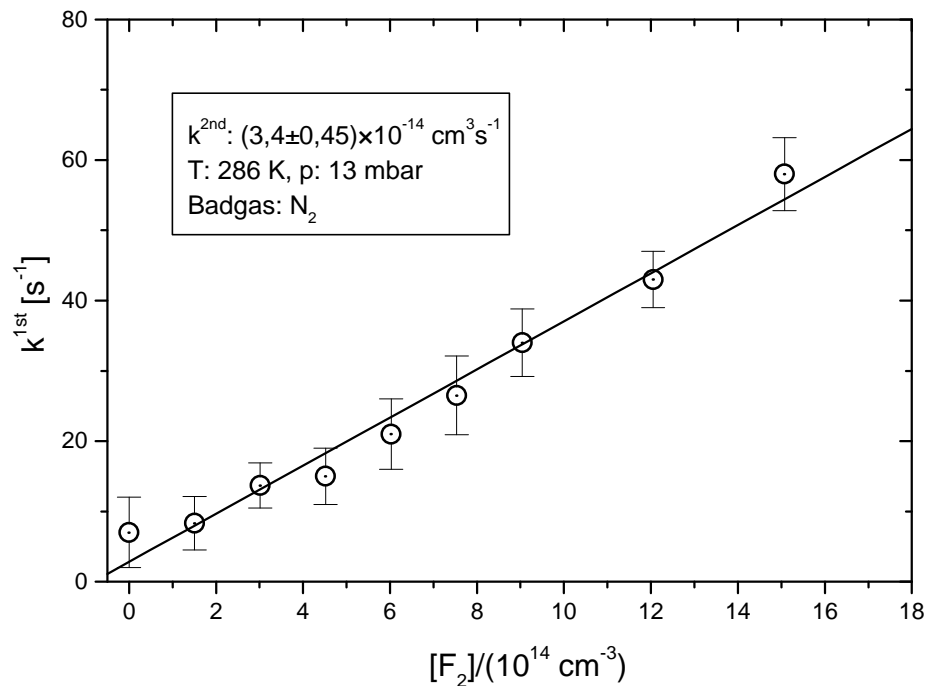


Abbildung 5.29: Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung gegen die  $F_2$ -Konzentration in der Reaktion  $IO + F_2 \rightarrow \text{Produkte}$

Eine lineare Regression der in Abbildung 5.29 dargestellten Meßpunkte liefert eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung von  $k_{IO+F_2} = (3,45 \pm 0,45) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bei einer Temperatur von 286 K.

Über die Produkte dieser Reaktion können an dieser Stelle ebenfalls nur Vermutungen angestellt werden, die sich auf thermodynamische Überlegungen stützen. Die Reaktion



ist mit  $\Delta H_R = -102,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  exotherm, wohingegen die analoge  $IO + Cl_2$ -Reaktion mit  $\Delta H_R = 3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  schwach endotherm ist, was den Unterschied hinsichtlich der Geschwindigkeitskonstanten erklären würde. Das IF-Molekül ist mit Hilfe der LIF-Technik von *Clyne et al.* [1976, 1977, 1978] eindeutig nachgewiesen worden, so daß auf der Grundlage diese Analysentechnik prinzipiell auch Aussagen über die Produktverteilung der o. g. Reaktion getroffen werden könnten.

Der Produktkanal



ist mit  $15,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  schwach endotherm und sollte aus diesem Grund nicht ablaufen.

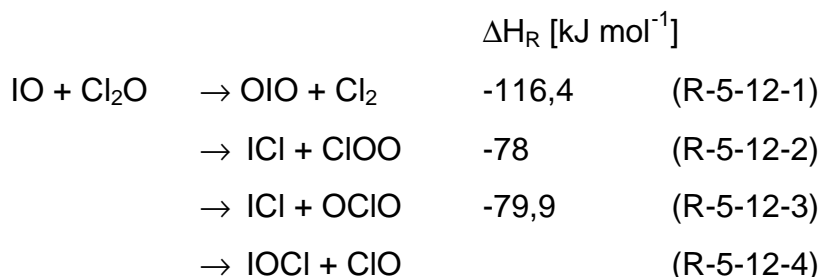
Über die Thermochemie der Reaktionskanals



kann an dieser Stelle keine Aussage getroffen werden, da die Bildungsenthalpie für das IOF-Molekül in der Literatur nicht dokumentiert ist.

### 5.2.6 Die Reaktion $\text{IO} + \text{Cl}_2\text{O}$

Die Reaktion  $\text{IO} + \text{Cl}_2\text{O}$  kann thermodynamisch betrachtet folgende Reaktionskanäle aufweisen:



Ob der Reaktionskanal (R-5-12-4) beteiligt ist, kann an dieser Stelle nicht abschließend beurteilt werden bedingt durch fehlende thermochemische Daten zum IOCl-Molekül. Aufgrund der Exothermizität der übrigen Reaktionskanäle sollte eine Reaktion zwischen IO-Radikalen und  $\text{Cl}_2\text{O}$ -Molekülen möglich sein, so daß die Untersuchung dieser Reaktion aufgrund der in Kapitel 5.2.4 gemachten Äußerungen dringend erforderlich ist.

Die  $\text{Cl}_2\text{O}$ -Darstellung erfolgte wie in Kapitel 3 beschrieben, wobei das Syntheseprodukt anschließend in einen 20 l-Rundkolben expandiert und mit Stickstoff verdünnt wurde. Zur Charakterisierung der so dargestellten Gasmischung hinsichtlich der Reinheit und des Stoffmengenanteils wurde diese Mischung UV-spektroskopisch in der LIF-Zelle mit Hilfe der Deuteriumlampe und des Dioden-



zeilenspektrometers untersucht und mit einem von *Lin* [1976] veröffentlichten Spektrum verglichen (siehe Abbildung 5.30).

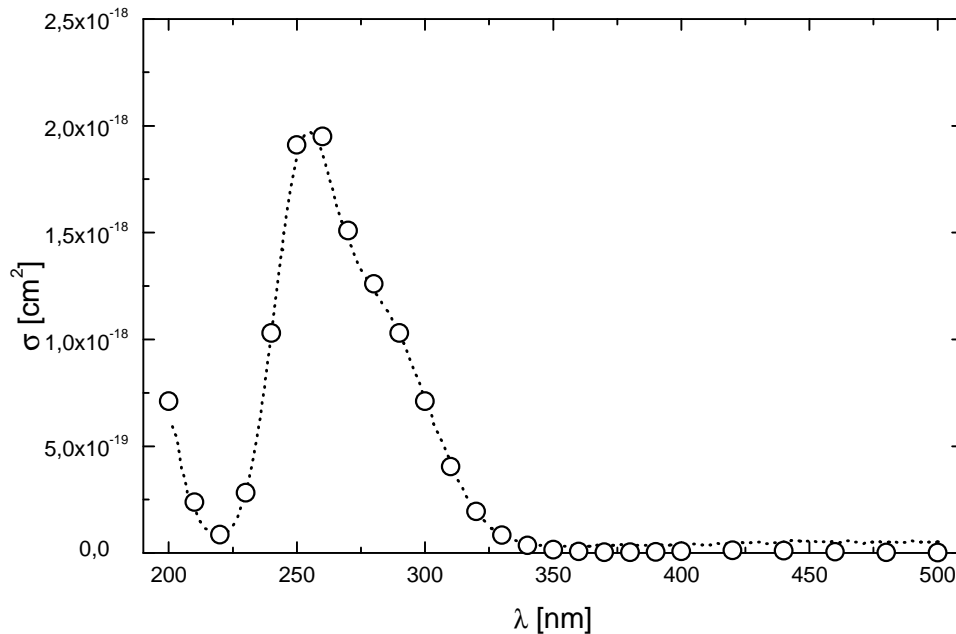
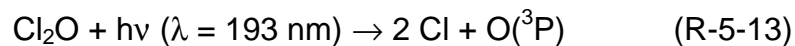


Abbildung 5.30: UV-Spektrum von Cl<sub>2</sub>O (.....: diese Arbeit, ○: *Lin* [1976])

Das Cl<sub>2</sub>O-Spektrum zeigt um 260 nm ein Absorptionsmaximum mit einem Wert von  $2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ , um 280 nm ist eine leichte Schulter im Spektrum zu erkennen. Unterhalb 220 nm steigt die Absorption wieder an, der Absorptionsquerschnitt bei 193 nm beträgt  $1,3 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  [*Lin*, 1976], wobei die Quantenausbeute von Cl-Atomen bei dieser Wellenlänge dem Wert 2 entspricht [*Turnipseed et al.*, 1997], so daß der primäre Photodissoziationsprozeß für Cl<sub>2</sub>O bei 193 nm gemäß folgender Gleichung beschrieben werden kann:



Für die kinetische Untersuchung der Reaktion von IO mit Cl<sub>2</sub>O wurde das Reaktionssystem CF<sub>3</sub>I/Cl<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>O/hν (λ = 193 nm) gewählt. Bei den kinetischen Untersuchungen ist darauf zu achten, daß eine Cl<sub>2</sub>O-Photolyse weitestgehend unterbunden werden mußte, um IO-Verlustprozesse durch die Reaktion mit Cl-Atomen so gering wie möglich zu halten. Aus diesem Grund war die Zugabe von N<sub>2</sub>O als O(<sup>3</sup>P)-Lieferant unumgänglich. Durch Zugabe eines großen Überschusses

von  $\text{CF}_3\text{I}$  gegenüber der  $\text{Cl}_2\text{O}$ -Konzentration ( $[\text{CF}_3\text{I}] > 10 [\text{Cl}_2\text{O}]$ ) ist zudem sichergestellt, daß alle Sauerstoffatome in den IO-Bildungskanal gehen, so daß mögliche Parallelreaktionen der Sauerstoffatome keine Rolle spielen. Aus den zuletzt genannten Gründen konnte die  $\text{Cl}_2\text{O}$ -Konzentration nur innerhalb geringer Grenzen variiert werden. Die folgende Abbildung zeigt gemessene IO-Fluoreszenz-Zeit-Profile für unterschiedliche Vorläuferkonzentrationen.

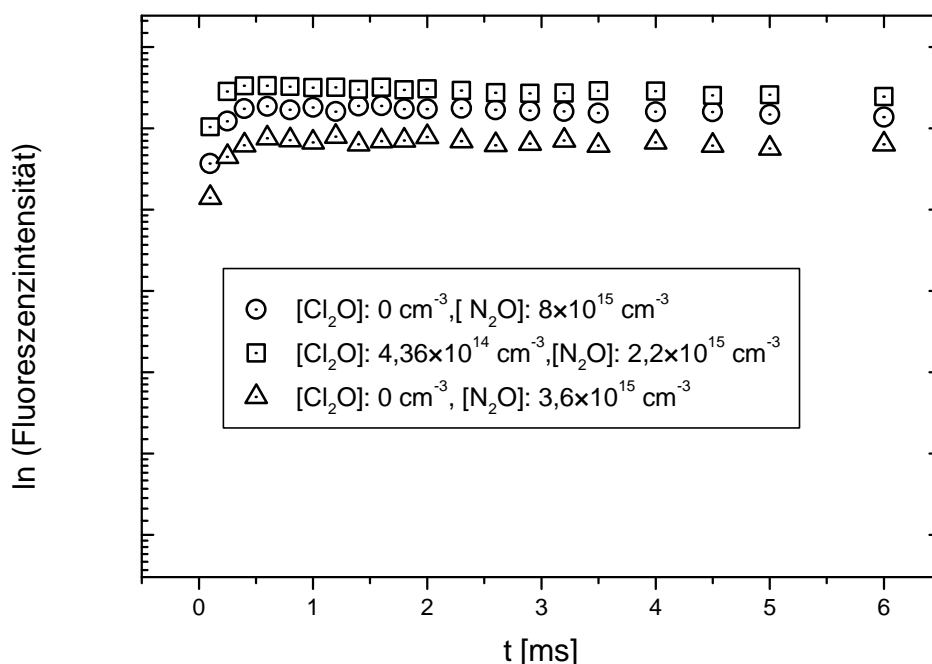


Abbildung 5.31: Logarithmierte IO-Fluoreszenz-Zeit-Profile für die Reaktion  $\text{IO} + \text{Cl}_2\text{O} \rightarrow \text{Produkte}$

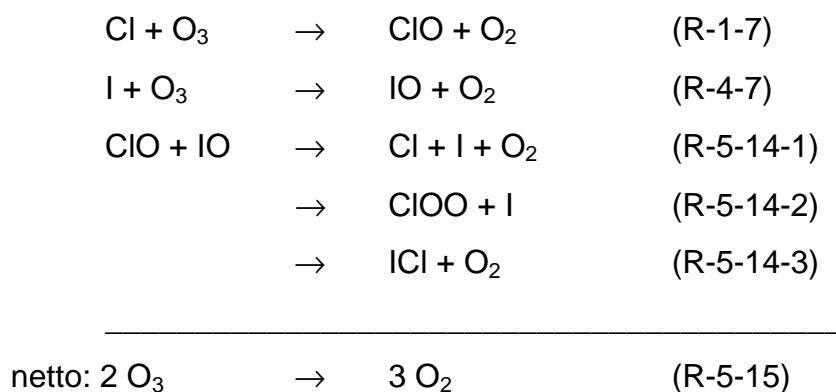
Aus Abbildung 5.31 geht hervor, daß es nach einer schnellen IO-Bildung zu keinerlei weiteren Reaktionen des IO-Radikals kommt. Die unterschiedlichen Fluoreszenzintensitäten sind ausschließlich auf variierende IO-Konzentrationen, bedingt durch unterschiedliche Vorläuferkonzentrationen, zurückzuführen und keineswegs auf eine eventuell eingetretenen Reaktion von IO mit  $\text{Cl}_2\text{O}$ , so daß an dieser Stelle für den Wert der Geschwindigkeitskonstante der  $\text{IO} + \text{Cl}_2\text{O}$ -Reaktion lediglich eine Obergrenze von  $k_{\text{IO} + \text{Cl}_2\text{O}} < 1 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  angegeben werden kann.

Faßt man die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen der letzten drei Kapitel zusammen, so kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß keine der Verbindungen, die zur ClO-Darstellung herangezogen werden (siehe Kapitel 5.2.7), das kinetische Verhalten des IO-Radikals in der Reaktion mit ClO beeinflussen

sollte, sofern die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion von IO mit ClO tatsächlich in der Größenordnung liegt, die von *Solomon et al.* [1994] vermutet wird.

### 5.2.7 Die Reaktion IO + ClO ® Produkte

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von IO mit ClO ist eine der entscheidenden Größen zur Beschreibung eines Ozonabbaus in den niederen und mittleren Höhen der Stratosphäre bedingt durch die IO-Chemie entsprechend der folgenden Reaktionskette:



Durch Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion IO + ClO in Verbindung mit den entsprechenden Mischungsverhältnissen in der Stratosphäre können letztlich Aussagen über die Effektivität der IO-Chemie hinsichtlich eines Ozonabbaus getroffen werden.

#### 5.2.7.1 Einleitung

Die Messung der Geschwindigkeitskonstanten bimolekularer Reaktionen unter Bedingungen *pseudo-erster* Ordnung setzt voraus, daß die Konzentration einer der Reaktanten bekannt und über den Verlauf der Messungen als konstant angesehen

werden kann. Der einfachste Weg, um dieser Anforderung gerecht zu werden, ist das Arbeiten mit einem großen Überschuß einer Komponente gegenüber der anderen. Bei den bisher vorgestellten kinetischen Untersuchungen zum IO-Radikal unter Bedingungen *pseudo-erster* Ordnung war die Überschußkomponente stets ein stabiles Molekül, dessen Konzentration sich über die Flußraten und dem im Reaktionssystem herrschenden Druck einfach berechnen ließ (siehe Kapitel 8). Um aber die Reaktion von IO mit ClO unter Bedingungen *pseudo-erster* Ordnung untersuchen zu können, muß eines der instabilen Teilchen kontinuierlich in einem großen Überschuß hergestellt werden, seine Konzentration exakt bestimmt werden können und etwaige Verlustprozesse, wie zum Beispiel durch die Selbstreaktion, quantifiziert werden. Außerdem muß das Konzentrations-Zeit-Profil der Überschußkomponente gemessen werden können.

Aufgrund der relativ langsamen Selbstreaktion der ClO-Radikale [DeMore *et al.*, 1997] und der großen Empfindlichkeit, mit der das IO-Radikal über die Laser-Induzierte Fluoreszenz nachgewiesen werden kann, wurde die Reaktion von IO mit ClO unter Bedingungen *pseudo-erster* Ordnung in IO ( $[\text{ClO}] > 70 [\text{IO}]$ ) untersucht.

#### 5.2.7.2 Apparative Modifikationen

Der experimentelle Aufbau wie in Kapitel 2 beschrieben mußte aufgrund der oben genannten Erfordernisse stark modifiziert werden. Der Aufbau setzte sich nach den Umbauten aus einer Mikrowellenentladung für die Erzeugung der ClO-Radikale, einer UV-VIS-Anordnung für die Quantifizierung der ClO-Radikale und einer gepulsten Laserphotolyse/Laser-Induzierten Fluoreszenz-Anordnung für die Darstellung und den Nachweis der IO-Radikale zusammen.

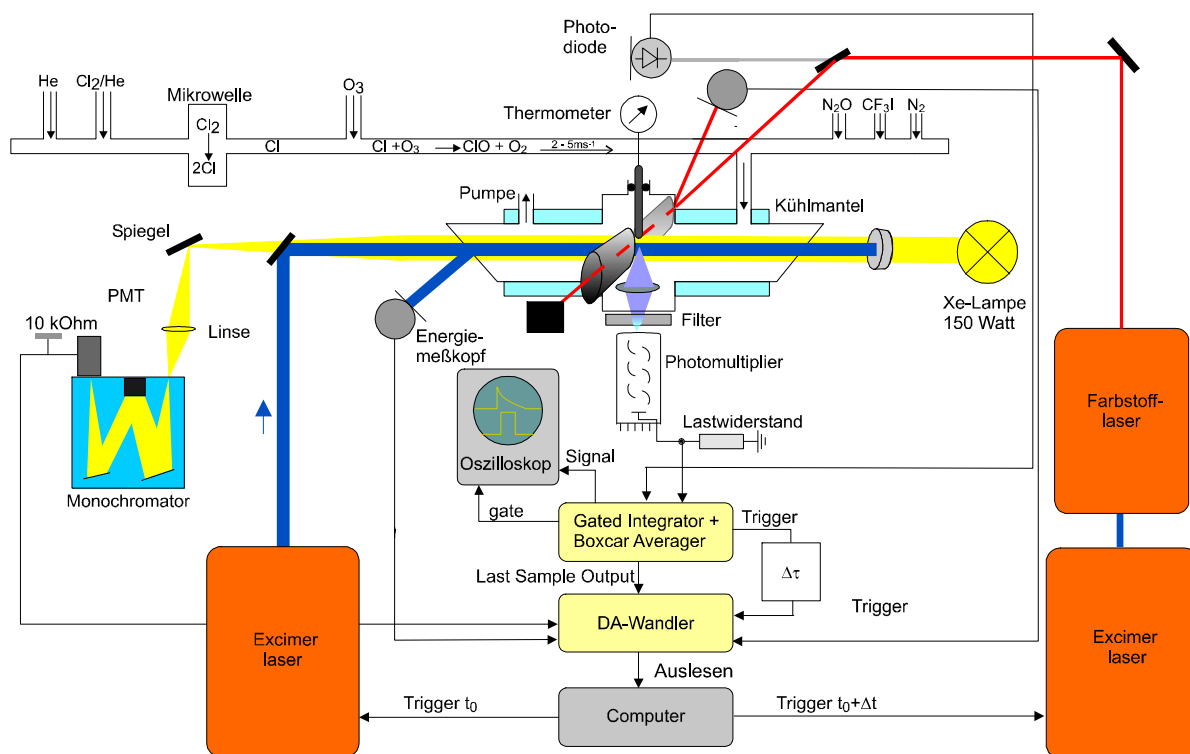


Abbildung 5.32: Experimenteller Aufbau der modifizierten LIF-Apparatur

Um ausreichend hohe Strömungsgeschwindigkeiten im Reaktionssystem zu erhalten, wurde die an der LIF-Zelle angebrachte Vakuumpumpe durch eine Pumpe mit einer höheren Saugleistung (SOGEVAG 200, Fa. Leybold, 200 m<sup>3</sup>/h) ersetzt. Cl- bzw. F-Atome wurden in einem Seitenarm der Apparatur durch die Mikrowellenentladung verdünnter Cl<sub>2</sub>- bzw. F<sub>2</sub>-Mischungen (1...5 % Mischungen von Cl<sub>2</sub> bzw. F<sub>2</sub> in Helium) in einem Quarzrohr (Innendurchmesser: 2 mm) dargestellt. Direkt hinter der Mikrowellenentladung erfolgt die Umsetzung der Cl- bzw. F-Atome mit O<sub>3</sub>, OCIO oder Cl<sub>2</sub>O zu ClO-Radikalen. Die Vorläufersubstanzen O<sub>3</sub>, OCIO und Cl<sub>2</sub>O werden jeweils im großen Überschuß zu den Cl- oder F-Atomen zugegeben, um eine unerwünschte Reaktion von IO oder dessen Vorläufersubstanzen mit überschüssigen Cl- bzw. F-Atomen zu unterbinden. Um das gerade beschriebene Zumischen der einzelnen Systemkomponenten zu gewährleisten, mußte das bestehende Gasdosiersystem umgebaut werden und stellte sich nach den Umbauten wie folgt dar.

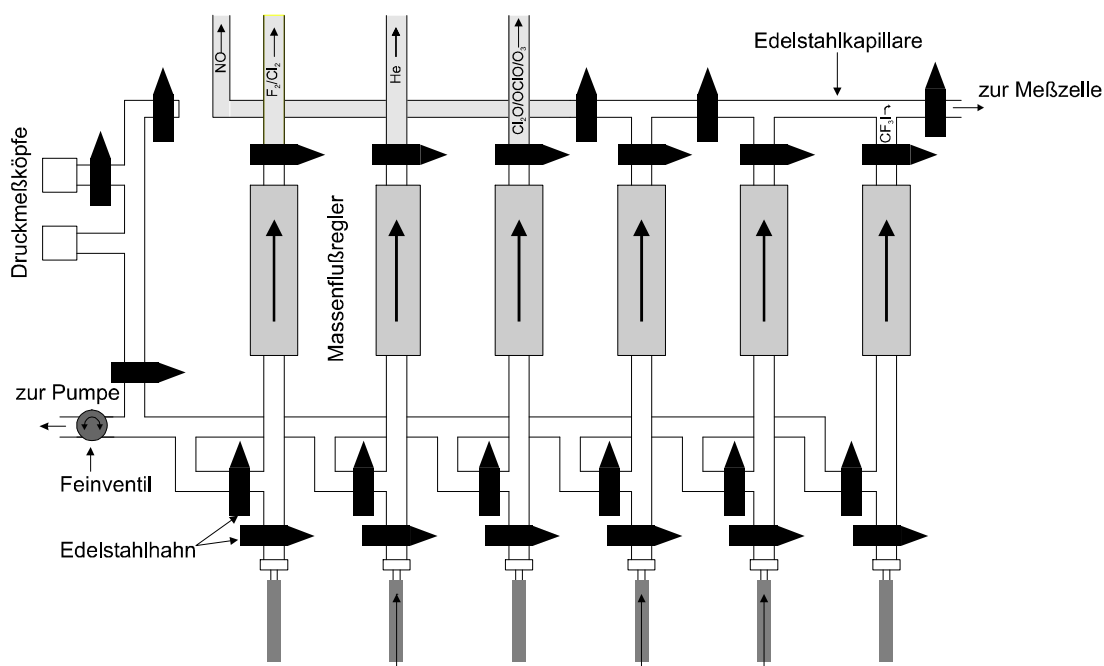


Abbildung 5.33: Modifiziertes Gasdosiersystem für den Betrieb an der LIF-Zelle

Um heterogene Verlustprozesse aktiver Spezies zu reduzieren, wurden die Innenflächen der Zuleitungen bis zum Eintritt in die LIF-Zelle zusätzlich mit Halocarbonwachs oder Teflon beschichtet; die in Abbildung 5.33 grau hinterlegten Schlauchverbindungen bestanden aus edelstahlummantelten Teflonschläuchen.

### 5.2.7.3 Erzeugung und Quantifizierung von ClO im Überschuß zu IO

Die Quantifizierung der ClO-Radikale erfolgte zu Beginn der Untersuchungen durch UV-Absorption, wobei die lange Achse der LIF-Zelle als Absorptionsmeßstrecke Verwendung fand und der IO-Nachweis durch die kurze Achse erfolgen sollte (siehe Abbildung 5.32). Als Lichtquelle kam die Xe-Lampe zum Einsatz, wobei der Lichtstrahl nach Durchtritt durch einen Langpaßkantenfilter (Fa. Laseroptik, hochreflektierend für 248 nm, 0°) und nach dem Durchlauf durch die Zelle über einen weiteren Langpaßfilter (Fa. Laseroptik, hochreflektierend für 248 nm, 90°) durch eine

Quarzlinse auf den Eintrittsspalt des Monochromators fokussiert und mit Hilfe des Photomultipliers (siehe Kapitel 2) detektiert wurde.

Abbildung 5.34 zeigt ein gemessenes ClO-Absorptionsspektrum im Bereich zwischen 270 und 325 nm, wobei die ClO-Radikale über die Reaktion von Cl-Atomen mit  $O_3$  dargestellt wurden. Bedingt durch das Transmissionsverhalten des verwendeten Langpaßkantenfilter konnte die Aufnahme des Spektrums nur bis hinunter zu 270 nm erfolgen.

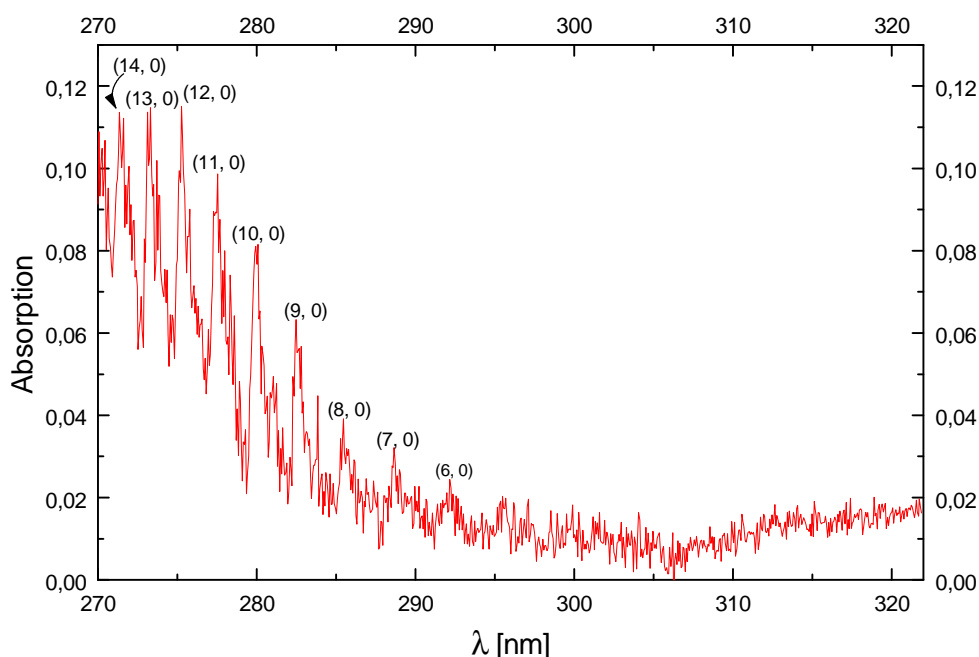


Abbildung 5.34: UV-Absorptionsspektrum von ClO mit Zuordnung der Absorptionsbanden, erhalten aus der Mikrowellenentladung von  $Cl_2$  und anschließendem Umsatz mit  $O_3$ .

Als Ergebnis dieser Untersuchungen ist festzuhalten, daß ClO-Radikale eindeutig nachgewiesen werden konnten. Bei dieser Meßanordnung muß allerdings berücksichtigt werden, daß ein etwaiger ClO-Verlust nicht quantifiziert werden kann, da im Prinzip ein über die Zellenlänge gemitteltes Absorptionsspektrum erhalten wurde. Um diese Problematik zu umgehen, wurde die Apparatur wiederum modifiziert in der Weise, daß die UV-Absorption diesmal durch die kurze Achse der LIF-Zelle erfolgte und somit eine Quantifizierung der ClO-Radikale in direkter Umgebung zum IO-Nachweis sichergestellt war. Als Detektionseinheit kam bei diesen Experimenten das Diodenzeilenspektrometer zum Einsatz, um während der Entladungszeit die Spektren bis zu 100 mal mitteln zu können, was aufgrund der

kürzeren optischen Weglänge zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses dringend erforderlich ist. Durch den gerade beschriebenen Aufbau kann zudem das gesamte ClO-Spektrum erfaßt werden, was hinsichtlich temperaturabhängiger Messungen von Vorteil ist, da die Absorptionsquerschnitte des ClO-Radikals im Kontinuum sowohl unabhängig von der Auflösung des Spektrometers als auch von der Temperatur sind. Die folgende Abbildung zeigt ein mit Hilfe der gerade beschriebenen Anordnung erhaltenes Absorptionsspektrum, das aus der Mikrowellenentladung von  $\text{Cl}_2$  und anschließendem Umsatz der Cl-Atome mit OCIO erhalten wurde. Die Verwendung von OCIO als Vorläufersubstanz für ClO hat gegenüber dem Einsatz von  $\text{O}_3$  den Vorteil, daß es zu keiner Überlagerung der Absorptionen der interessierende Spezies von ClO und OCIO kommt.

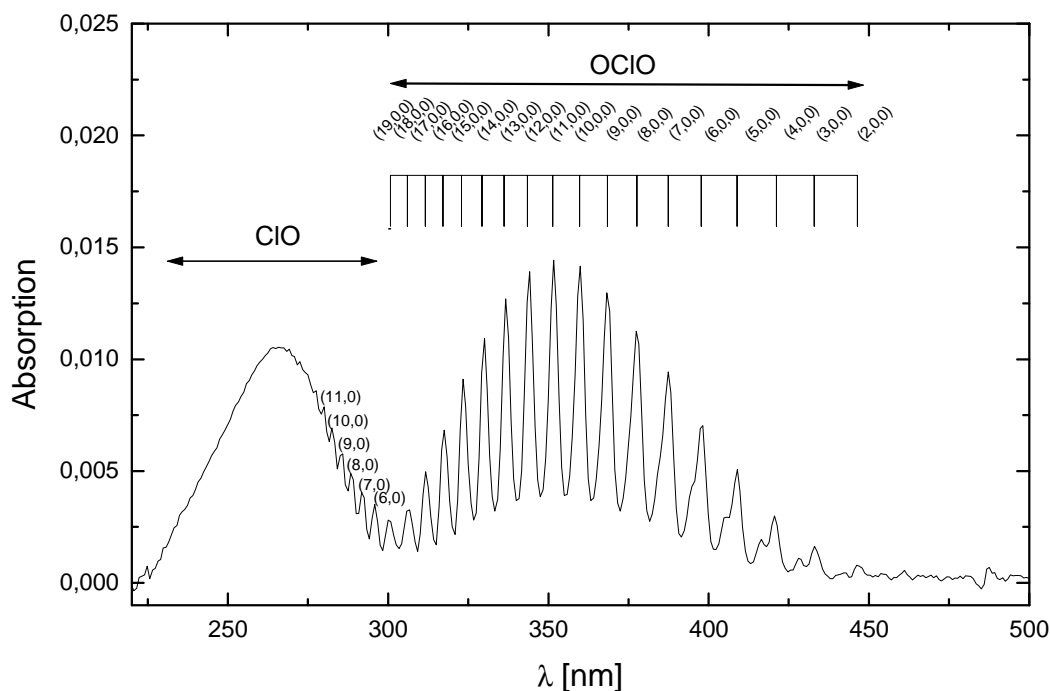


Abbildung 5.35: UV-VIS-Absorptionsspektrum, erhalten aus der Mikrowellenentladung von  $\text{Cl}_2$  und anschließendem Umsatz mit OCIO

Aus Abbildung 5.35 erkennt man neben dem OCIO-Spektrum eine weitere absorbierende Spezies mit einem Absorptionsmaximum um 260 nm, die oberhalb von 270 nm leicht strukturierte Banden aufzeigt, wobei diese allerdings aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens des verwendeten Diodenzeilen-Spektrometers nicht weiter aufgelöst werden konnten. Um Aussagen darüber treffen zu können, ob



es sich bei der absorbierenden Spezies zwischen 240 bis 300 nm tatsächlich um ClO handelt, wurde hierzu ein Literaturspektrum von ClO an die Auflösung angepaßt, die das verwendete Diodenzeilen-Spektrometer liefert. Die Abbildung 5.36 zeigt die auf diese Weise gewonnenen normierten Spektren.

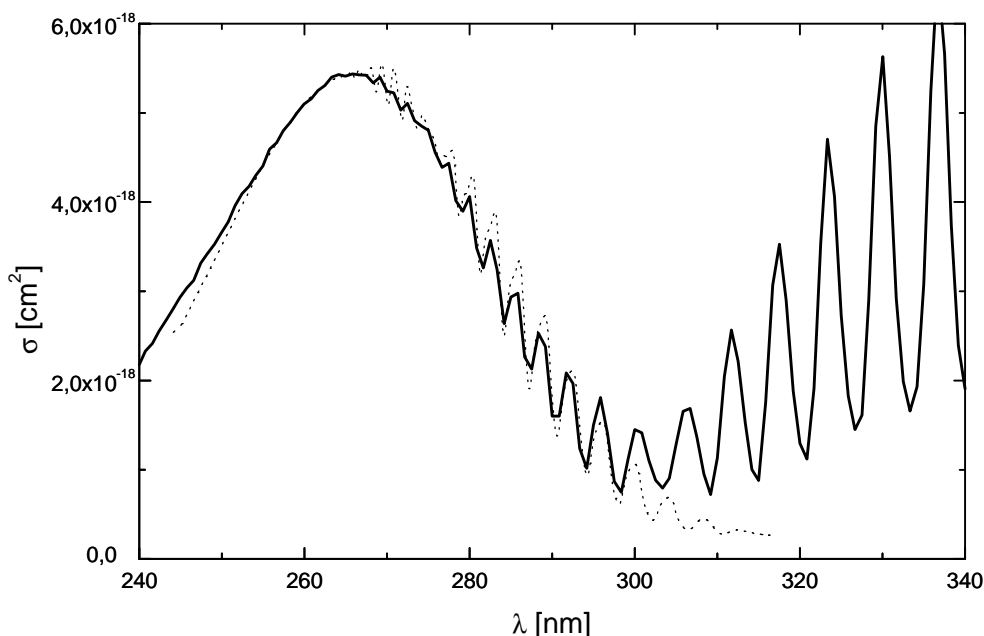


Abbildung 5.36: Gemessenes Absorptionsspektrum, erhalten aus der Mikrowellenentladung von  $\text{Cl}_2$  und anschließendem Umsatz mit OClO (—) und Vergleich mit einem auf die Auflösung der Diodenzeile normiertes ClO-Spektrum (.....) [DeMore et al., 1997]

Aus obiger Abbildung geht deutlich hervor, daß die absorbierende Spezies zwischen 240 und ca. 300 nm tatsächlich das ClO-Radikal ist.

An dieser Stelle muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß in der kurzen Achse Verwirbelungen und Totzonen auftreten können, so daß eine ClO-Quantifizierung mit dieser Anordnung ebenfalls bedenklich erscheint.

Bedingt durch die genannten Schwierigkeiten einer direkten ClO-Quantifizierung wurde für die weiteren Untersuchungen ein indirekter ClO-Nachweis entwickelt und getestet. Der indirekte quantitative Nachweis der ClO-Radikale erfolgte hierbei durch separate Titrationsexperimente gemäß der folgenden Reaktion:



NO<sub>2</sub>-Moleküle lassen sich mit Hilfe der LIF-Methode sehr gut quantifizieren. Dazu läßt man definierte Mengen NO<sub>2</sub> durch die Reaktionszelle strömen und regt die Moleküle mit Hilfe des Farbstofflasers zur Fluoreszenz an. Durch Variation der Konzentration im Reaktor und Messung der resultierenden Fluoreszenzintensität kann eine Korrelation zwischen erhaltenem LIF-Signal und der NO<sub>2</sub>-Menge erhalten werden. Abbildung 5.37 zeigt exemplarisch eine auf diese Weise ermittelte Korrelation.

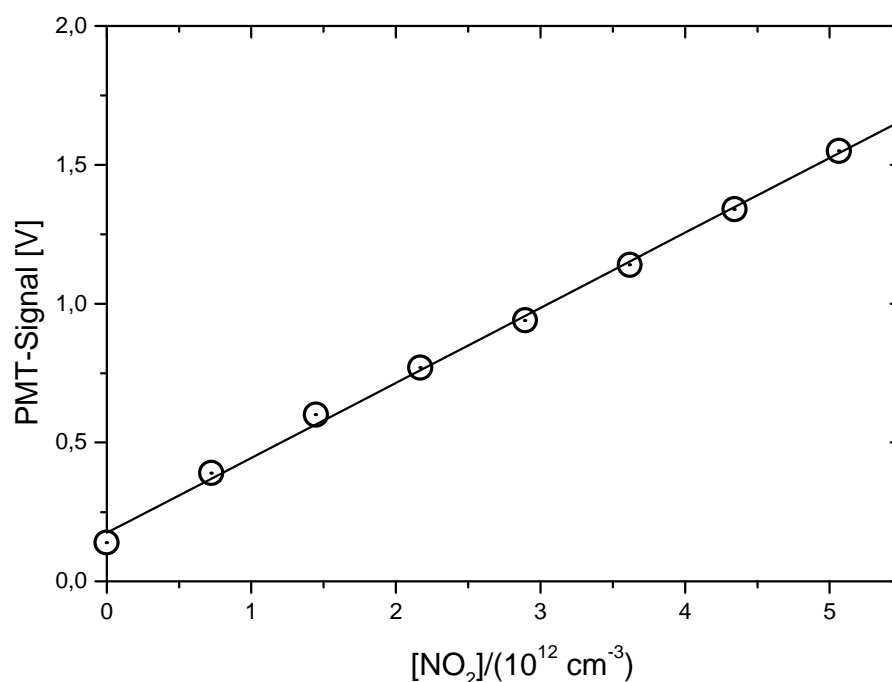


Abbildung 5.37: Gemessene NO<sub>2</sub>-Kalibrationsgerade

Aus dieser Abbildung geht hervor, daß NO<sub>2</sub>-Moleküle quantitativ und in guter linearer Korrelation vom PMT-Signal und Konzentration nachgewiesen werden können. Vorteilhaft bei dieser Nachweismethode ist die Tatsache, daß mit geringeren NO<sub>2</sub>- und somit letztlich auch geringeren ClO-Konzentrationen gearbeitet werden kann, so daß der Beitrag von ClO-Verlustprozessen durch die Selbstreaktion unterbunden wird.

Für die weiteren Untersuchungen mittels dieses Nachweissystems wurde der Aufbau erneut modifiziert. Dazu wurde in die kurze Achse der LIF-Zelle eine Kupferkapillare eingelassen, die eng an der Innenwand der Reaktionszelle zu liegen kommt und zusätzlich mit kleinen Bohrungen versehen ist. Durch diese Kapillare strömt mit

hoher Geschwindigkeit NO gegen die Flußrichtung der ClO-Radikale in die Zelle ein, so daß ein quantitatives Abfangen der ClO-Radikale bei genügend hohen NO-Konzentrationen gemäß der Reaktion (R-5-16) stattfindet. Die Einmischdüse liegt ca. 10 cm vom LIF-Detektionsvolumen entfernt. Die folgende Abbildung zeigt die gerade beschriebene Anordnung.

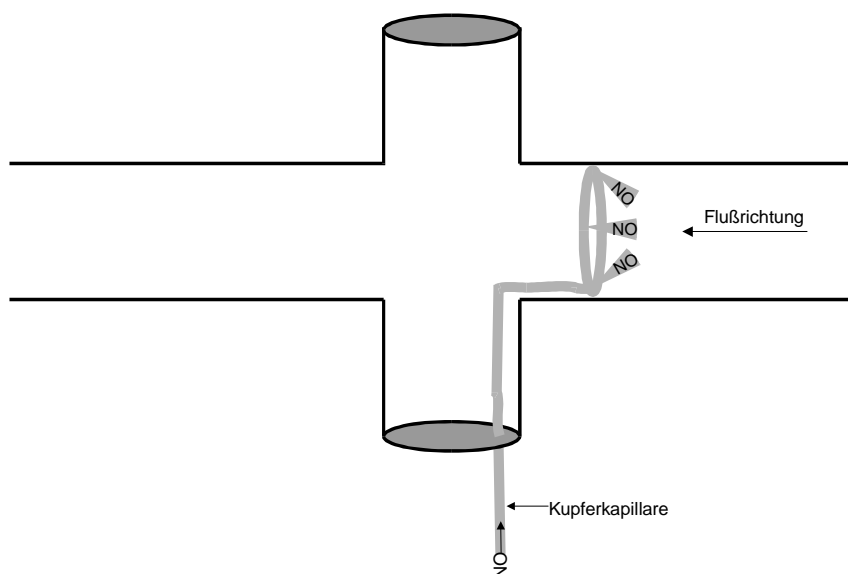


Abbildung 5.38: Schnitt durch die LIF-Zelle mit eingebauter NO-Zumischdüse

Für die Untersuchung der IO + ClO-Reaktion mit Hilfe dieser Anordnung wurde die Mikrowellenentladung von F<sub>2</sub>-Molekülen der von Cl<sub>2</sub> vorgezogen, da bei der Entladung von Cl<sub>2</sub>-Molekülen ein starkes Fluoreszenzsignal auftrat, über dessen Herkunft an dieser Stelle keine Aussagen getroffen werden können und das die anschließende Untersuchungen unmöglich erschienen ließ. Aus diesem Grunde wurden die ClO-Radikale durch die Reaktion von



gewonnen.

Weitere Gründe, die für die Verwendung dieses Reaktionssystems sprechen, sind folgende: Die ClO-Vorläufermoleküle O<sub>3</sub> und OCIO reagieren mit NO zu NO<sub>2</sub>, so daß das NO<sub>2</sub>-Signal, welches aus der Reaktion von ClO + NO stammt, verfälscht wird

und eine zu hohe ClO-Konzentration vortäuschen würde. Außerdem erfolgt die Darstellung von F-Atomen durch eine Mikrowellenentladung deutlich effizienter aus  $F_2$  als die von Cl-Atomen aus  $Cl_2$ .

#### 5.2.7.4 Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen

Aufgrund der im vorangehenden Kapitel gemachten Äußerungen erfolgte Untersuchung der Reaktion von IO mit ClO im Reaktionssystem  $CF_3I/N_2O/F_2/Cl_2O$ . Die IO-Radikale wurden dabei durch die 193 nm-Photolyse von  $N_2O$  und anschließendem Umsatz der  $O(^3P)$ -Atome mit  $CF_3I$  dargestellt, wohingegen die ClO-Radikale kontinuierlich durch den Umsatz von F-Atomen mit  $Cl_2O$  (siehe Reaktion R-5-17) dargestellt wurden. Die Quantifizierung erfolgte in Vorab-Experimenten durch die beschriebenen Titration ohne IO-Darstellung nach vorangegangener  $NO_2$ -Kalibration. Nach erfolgter Konzentrationsbestimmung der ClO-Radikale wurde der NO-Zufluß gestoppt unter Beibehaltung der übrigen Versuchsbedingungen und die IO-Radikale wurden wie beschrieben dargestellt.

Durch die gewählten Versuchsbedingungen erfolgte der IO-Aufbau sehr viel schneller als die anschließende Abreaktion mit ClO-Radikalen, so daß zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten nur der lineare Abfall der IO-Konzentration in der logarithmierten Auftragung der IO-Fluoreszenzintensität gegen die Zeit herangezogen wurde. ClO-Verlustprozesse durch Reaktion mit  $O(^3P)$ -Atomen können unberücksichtigt bleiben, da die durch die Reaktion entstehenden Cl-Atome in einer schnellen Reaktion mit  $Cl_2O$  wieder ClO-Radikale bilden ( $k_{Cl + Cl_2O \rightarrow Cl_2 + ClO}: 9,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [DeMore et al., 1997]).

In der folgenden Abbildung sind exemplarisch logarithmierte IO-Fluoreszenz-Zeit-Profile für unterschiedliche ClO-Konzentrationen dargestellt, die Abbildung 5.40 zeigt die Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten *pseudo-erster* Ordnung gegen die ClO-Konzentration.

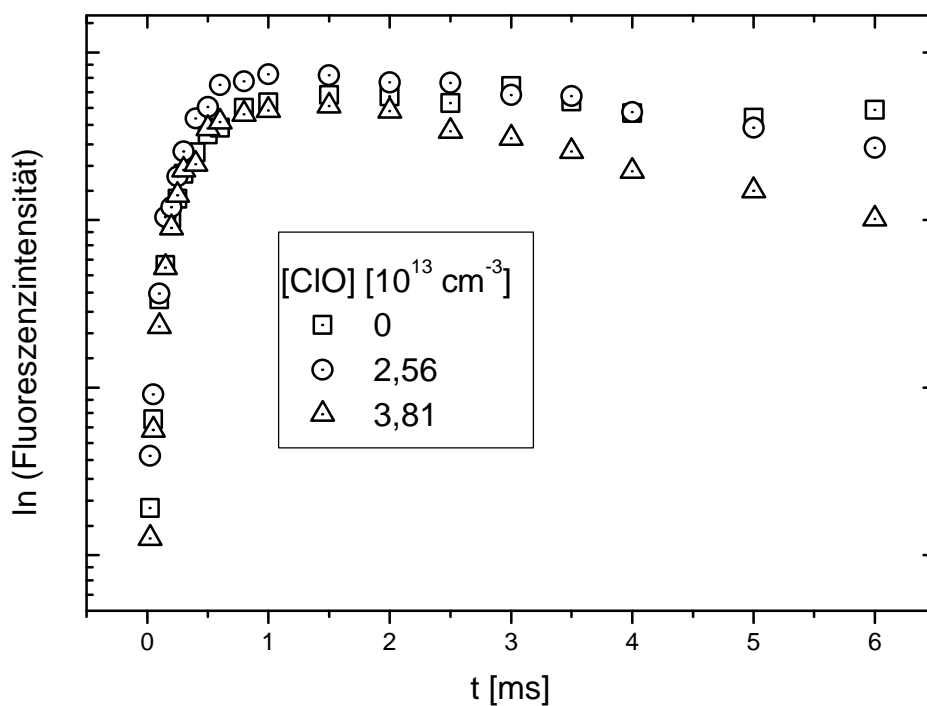


Abbildung 5.39: Auftragung der logarithmierten IO-Fluoreszenz-Zeit-Profile für unterschiedliche ClO-Konzentrationen im System  $\text{CF}_3\text{I}/\text{N}_2\text{O}/\text{F}_2/\text{Cl}_2\text{O}/h\nu$

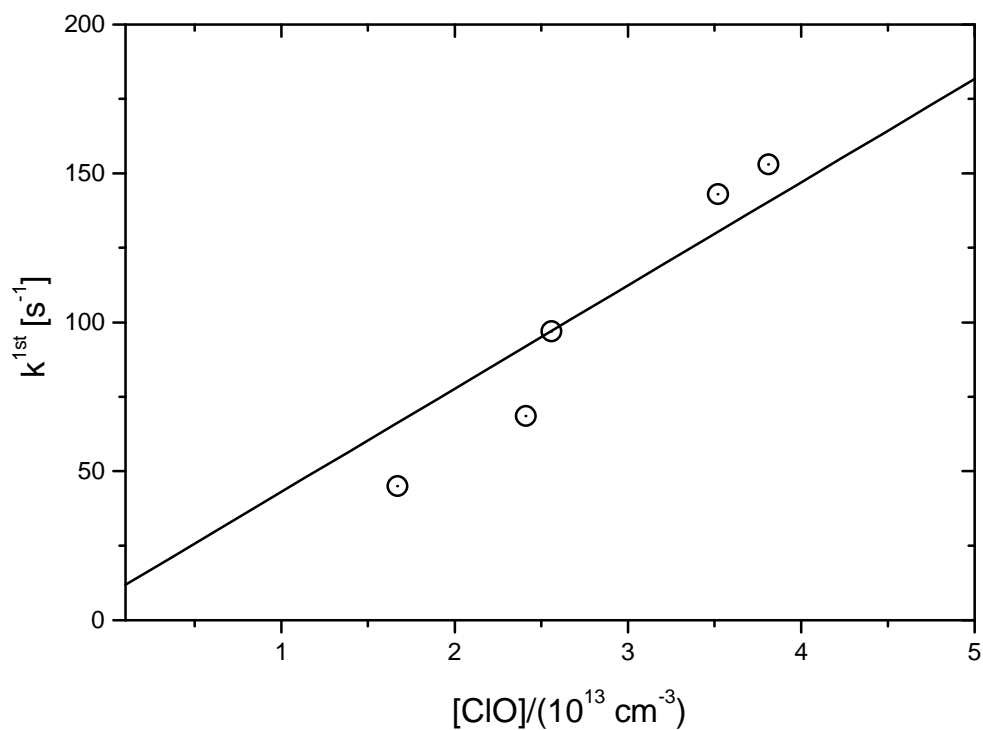
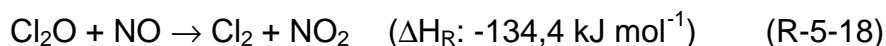


Abbildung 5.40: Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung gegen die ClO-Konzentration für die Reaktion  $\text{IO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Produkte}$  bei  $T = 286 \text{ K}$

Die Gerade aus obiger Abbildung entspricht einer Geschwindigkeitskonstante von  $3,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Zur Verlässlichkeit dieser Geschwindigkeitskonstanten muß an dieser Stelle allerdings angemerkt werden, daß beim Durchströmen einer  $\text{Cl}_2\text{O}/\text{NO}$ -Gasmischung durch den Reaktor ohne Mikrowellenentladung und ohne Initialisierung durch den Photolyselaser ein Fluoreszenzsignal zu beobachten war, über dessen Herkunft hier nur Vermutungen angestellt werden können. In der Literatur gibt es keine Hinweise auf eine homogene Gasphasenreaktion von  $\text{Cl}_2\text{O}$  mit  $\text{NO}$ . Betrachtet man aber die Thermodynamik der hypothetischen Reaktion



so ist diese exotherm und sollte aufgrund thermodynamischer Überlegungen ablaufen können. Das entstehende  $\text{NO}_2$  ist für das beobachtete Fluoreszenzsignal verantwortlich und wird eventuell durch eine Wandreaktion von  $\text{Cl}_2\text{O}$  mit  $\text{NO}$  gebildet. Bedingt durch dieses Verhalten wird in den eigentlichen ClO-Kalibrationsexperimenten dann eine zu hohe Konzentration suggeriert, was sich dann in einer zu kleinen Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von IO mit ClO widerspiegelt, so daß sich auch das gerade geschilderte Reaktionssystem als unbrauchbar erwies.

Die Untersuchung der IO + ClO-Reaktion erfolgte nach den beschriebenen Schwierigkeiten letztlich im Reaktionssystem  $\text{CF}_3\text{I}/\text{Cl}_2\text{O}/h\nu$  ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ). Wie bereits erwähnt, besteht der primäre Photodissoziationsprozeß von  $\text{Cl}_2\text{O}$  bei 193 nm in der Bildung von 2 Cl und  $\text{O}(^3\text{P})$  [Turnipseed et al., 1997, (R-5-13)]. In dem gerade genannten Reaktionssystem reagieren die durch  $\text{Cl}_2\text{O}$ -Photolyse dargestellten  $\text{O}(^3\text{P})$ -Atome anschließend mit  $\text{CF}_3\text{I}$  zu IO-Radikalen, während die Cl-Atome in einer schnellen Reaktion mit  $\text{Cl}_2\text{O}$  zu  $\text{Cl}_2$  und ClO umgesetzt werden ( $k_{\text{Cl}+\text{Cl}_2\text{O}}: 9,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) [DeMore et al., 1997], so daß durch die  $\text{Cl}_2\text{O}$ -Photolyse sowohl IO- als auch ClO-Radikale gebildet werden. In der folgenden Abbildung ist ein IO-Fluoreszenz-Zeit-Profil gezeigt, das in dem gerade beschriebenen Reaktionssystem erhalten wurde.

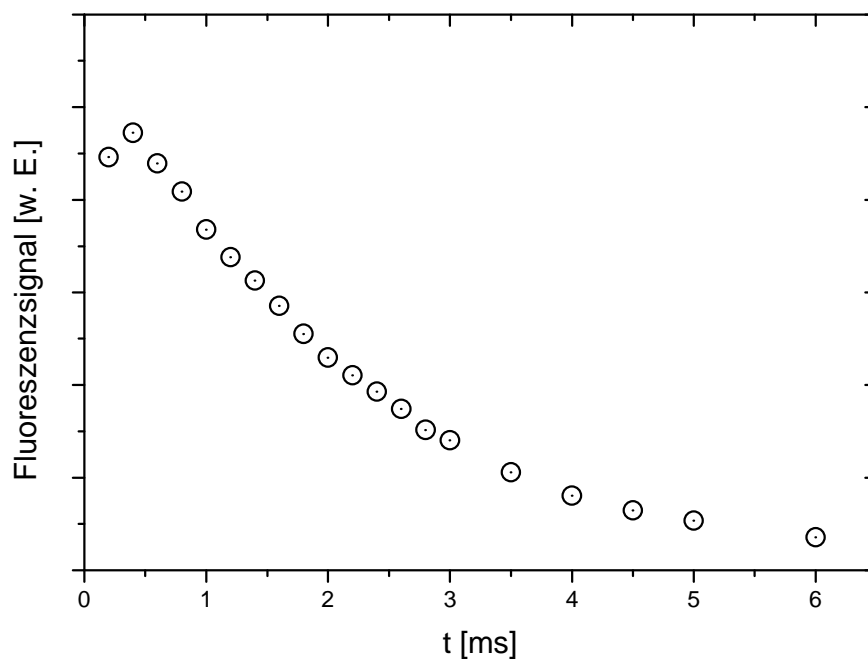


Abbildung 5.41: Gemessenes IO-Konzentrations-Zeit-Profil im Reaktionssystem  $\text{CF}_3\text{I}/\text{Cl}_2\text{O}/h\nu$   
( $\lambda = 193 \text{ nm}$ )

Um Aussagen darüber treffen zu können, ob dem IO-Verlust ein Prozeß erster oder zweiter Ordnung zugrunde liegt, wurden die sich aus Abbildung 5.41 ergebenden Daten in einer logarithmischen Auftragung gegen die Zeit dargestellt.

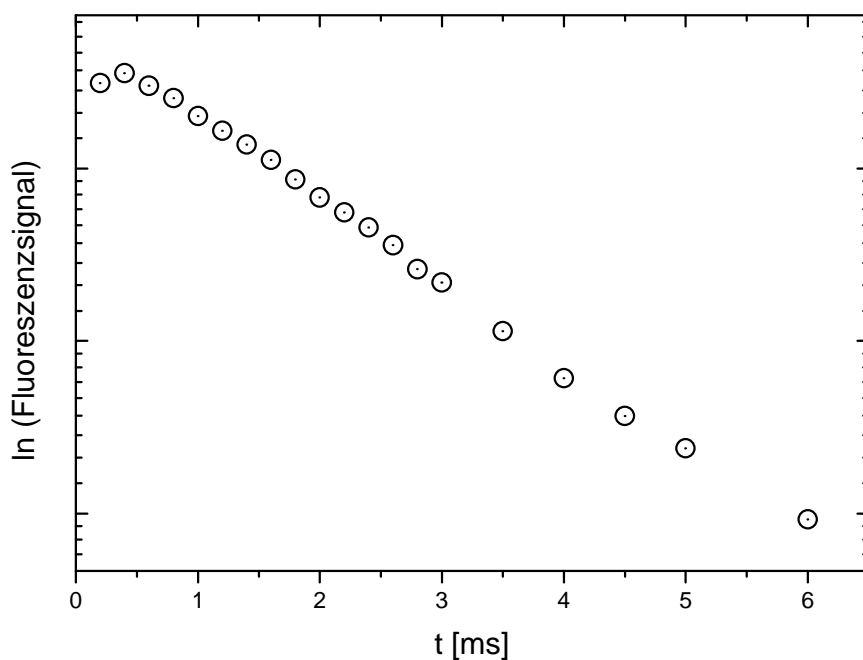


Abbildung 5.42: Auftragung der logarithmierten IO-Fluoreszenz-Zeit-Profile im Reaktionssystem  $\text{CF}_3\text{I}/\text{Cl}_2\text{O}/h\nu$  ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ )

Aus dieser Abbildung geht deutlich hervor, daß der IO-Verlust nach einer kurzen Induktionsperiode nach einer Kinetik erster Ordnung abläuft und somit der IO-Abbau durch die Reaktion mit ClO nach einer Reaktion *pseudo-erster* Ordnung erfolgte.

Für die weiteren Untersuchungen mit diesem Reaktionssystem erfolgte die Bestimmung der durch Photolyse dargestellten Cl- bzw- O(<sup>3</sup>P)-Radikale wiederum durch Umrechnung von der in den Reaktor eingestrahlt Photolyselaserenergie in Radikalkonzentrationen gemäß Gleichung (2-8).

Vor Beginn der eigentlichen Messungen mußten wiederum Sensitivitätstests durchgeführt werden, um feststellen zu können, ob das in Tabelle 5.12 angegebene Reaktionssystem genügend empfindlich auf die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{IO}+\text{ClO}}$  reagiert.

Die Abbildung 5.43 zeigt simulierte IO-Konzentrations-Zeit-Profile unter Variation der gesuchten Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{IO}+\text{ClO}}$ .

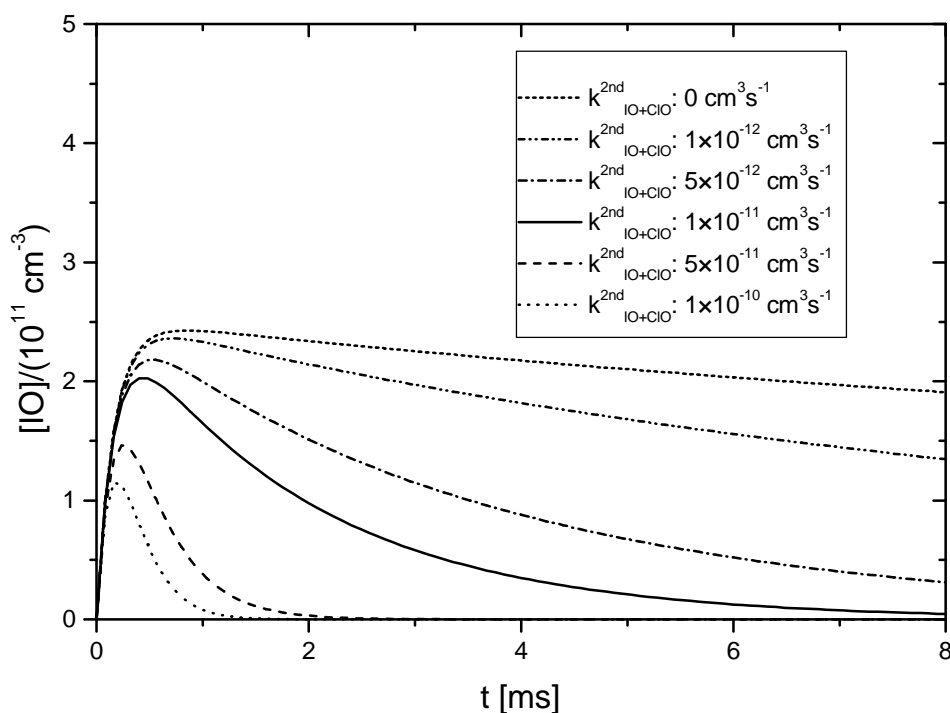


Abbildung 5.43: Sensitivität der simulierten Profile bezüglich der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion  $\text{IO} + \text{ClO}$ ;  $[\text{O}]$ :  $1,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{CF}_3\text{I}]$ :  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{Cl}]$ :  $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{Cl}_2\text{O}]$ :  $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$



Tabelle 5.12: Reaktionssystem zur Simulation des IO-Konzentrations-Zeit-Profiles im System  $\text{CF}_3\text{I}/\text{Cl}_2\text{O}/\text{hn}$  ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ )

| Reaktion                             |               |                                      | k (298K)<br>[ $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ] | Referenz                       |
|--------------------------------------|---------------|--------------------------------------|--|--------------------------------|
| $\text{O} + \text{CF}_3\text{I}$     | $\rightarrow$ | $\text{IO} + \text{CF}_3$            | $5,3 \times 10^{-12}$                      | <i>Hölscher et al.</i> [1998]  |
| $\text{Cl} + \text{Cl}_2\text{O}$    | $\rightarrow$ | $\text{Cl}_2 + \text{ClO}$           | $9,5 \times 10^{-11}$                      | <i>DeMore et al.</i> [1997]    |
| $\text{O} + \text{ClO}$              | $\rightarrow$ | $\text{Cl} + \text{O}_2$             | $3,8 \times 10^{-11}$                      | <i>DeMore et al.</i> [1997]    |
| $\text{O} + \text{Cl}_2\text{O}$     | $\rightarrow$ | $\text{ClO} + \text{ClO}$            | $4,5 \times 10^{-12}$                      | <i>DeMore et al.</i> [1997]    |
| $\text{Cl} + \text{CF}_3\text{I}$    | $\rightarrow$ | $\text{ICl} + \text{CF}_3$           | $8,5 \times 10^{-13}$                      | <i>Cotter et al.</i> [1997]    |
| $\text{Cl} + \text{IO}$              | $\rightarrow$ | $\text{ClO} + \text{I}$              | $4,4 \times 10^{-11}$                      | <i>Bedjanian et al.</i> [1996] |
| $\text{IO} + \text{ClO}$             | $\rightarrow$ | Produkte1                            | Fitparameter                               |                                |
| $\text{IO} + \text{O}$               | $\rightarrow$ | $\text{I} + \text{O}_2$              | $1,13 \times 10^{-10}$                     | diese Arbeit                   |
| $\text{I} + \text{Cl}_2\text{O}$     | $\rightarrow$ | $\text{ICl} + \text{ClO}$            | $3,2 \times 10^{-13}$                      | <i>Bedjanian et al.</i> [1997] |
| $\text{IO} + \text{IO}$              | $\rightarrow$ | $\text{I} + \text{I} + \text{O}_2$   | $7,6 \times 10^{-11}$                      | <i>Laszlo et al.</i> [1995]    |
| $\text{IO} + \text{IO}$              | $\rightarrow$ | $\text{I}_2 + \text{O}_2$            | $4 \times 10^{-12}$                        | <i>Laszlo et al.</i> [1995]    |
| $\text{ClO} + \text{ClO}$            | $\rightarrow$ | $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$           | $4,8 \times 10^{-15}$                      | <i>DeMore et al.</i> [1997]    |
| $\text{ClO} + \text{ClO}$            | $\rightarrow$ | $\text{Cl} + \text{ClO}_2$           | $8 \times 10^{-15}$                        | <i>DeMore et al.</i> [1997]    |
| $\text{ClO} + \text{ClO}$            | $\rightarrow$ | $\text{Cl} + \text{OCIO}$            | $3,5 \times 10^{-15}$                      | <i>DeMore et al.</i> [1997]    |
| $\text{ClO} + \text{ClO}$            | $\rightarrow$ | $\text{Cl}_2\text{O}_2$              | $2,4 \times 10^{-14}$                      | <i>DeMore et al.</i> [1997]    |
| $\text{OCIO} + \text{Cl}$            | $\rightarrow$ | $\text{ClO} + \text{ClO}$            | $6,75 \times 10^{-11}$                     | <i>DeMore et al.</i> [1997]    |
| $\text{ClO} + \text{OCIO}$           | $\rightarrow$ | Produkte2                            | $7,1 \times 10^{-14}$                      | <i>DeMore et al.</i> [1997]    |
| $\text{ClO}_2 + \text{Cl}$           | $\rightarrow$ | $\text{ClO} + \text{ClO}$            | $9,8 \times 10^{-11}$                      | <i>DeMore et al.</i> [1997]    |
| $\text{CF}_3 + \text{O}_2$           | $\rightarrow$ | $\text{CF}_3\text{O}_2$              | $4 \times 10^{-12}$                        | <i>DeMore et al.</i> [1997]    |
| $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{ClO}$ | $\rightarrow$ | $\text{CF}_3\text{OCl} + \text{O}_2$ | $3 \times 10^{-12}$                        | <i>DeMore et al.</i> [1997]    |
| $\text{O} + \text{OCIO}$             | $\rightarrow$ | $\text{O}_2 + \text{ClO}$            | $1 \times 10^{-13}$                        | <i>DeMore et al.</i> [1997]    |
| $\text{I} + \text{OCIO}$             | $\rightarrow$ | $\text{IO} + \text{ClO}$             | $1,8 \times 10^{-13}$                      | <i>Bedjanian et al.</i> [1997] |
| $\text{I} + \text{ClO}_2$            | $\rightarrow$ | $\text{ICl} + \text{O}_2$            | $1 \times 10^{-10}$                        | <i>DeMore et al.</i> [1997]    |
| $\text{O} + \text{Cl}_2$             | $\rightarrow$ | $\text{Cl} + \text{ClO}$             | $2,9 \times 10^{-14}$                      | <i>DeMore et al.</i> [1997]    |

Aus Abbildung 5.43 erkennt man recht deutlich, daß die Änderungen im zeitlichen Verhalten der Profile eine genaue Bestimmung der gesuchten Geschwindigkeitskonstante erlauben.

Zur Beschreibung der gemessenen IO-Konzentrations-Zeit-Profile wurden Simulationsrechnungen durchgeführt, wobei die Geschwindigkeitskonstante für die IO + ClO-Reaktion zunächst auf einen Wert von  $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  gesetzt und die erhaltenen Profile auf die simulierten Profile skaliert wurden. Anschließend wurde die Geschwindigkeitskonstante für die IO + ClO-Reaktion an die erhaltenen Meßwerte so angepaßt, daß die gemessenen Verläufe der IO-Konzentration quantitativ und qualitativ durch die simulierten IO-Konzentrations-Zeit-Verläufe gut beschrieben werden konnten. Abbildung 5.44 zeigt ein gemessenes IO-Profil mit Vorgabe verschiedener Geschwindigkeitskonstanten sowie die beste Anpassung.

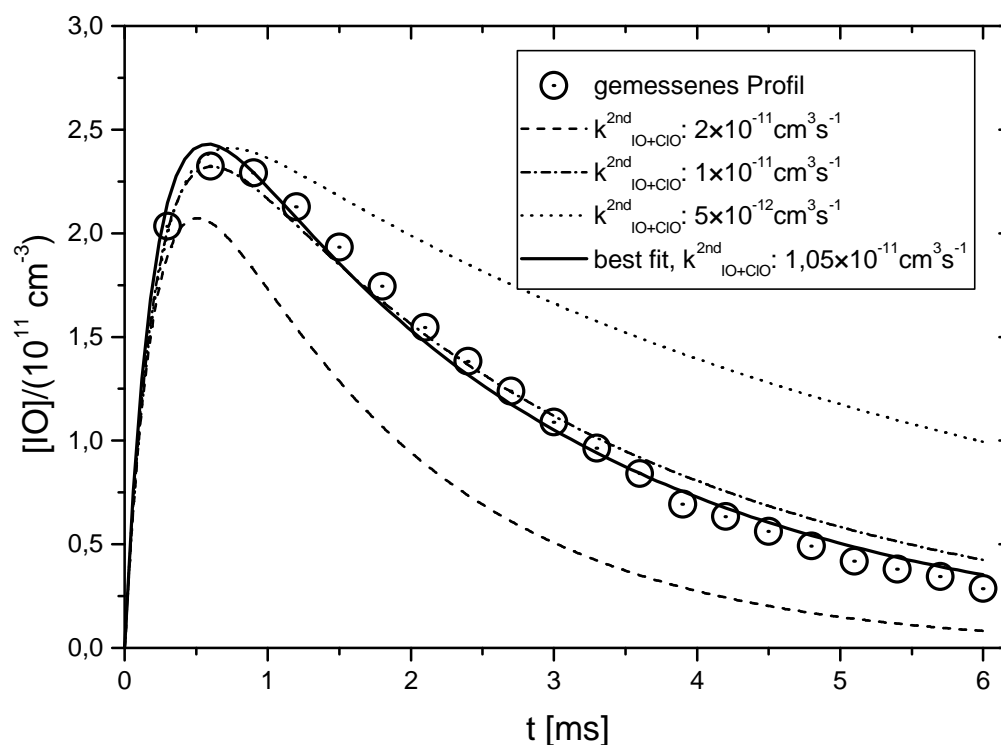


Abbildung 5.44: Gemessene und simulierte IO-Konzentrations-Zeit-Profile im System  $\text{CF}_3\text{I}/\text{Cl}_2\text{O}/h\nu$   
 $(\lambda = 193 \text{ nm}), [\text{CF}_3\text{I}]: 2,8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}, [\text{Cl}_2\text{O}]: 9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

Als beste Anpassung für die Geschwindigkeitskonstante der IO + ClO-Reaktion erhält man aus obiger Abbildung einen Wert von  $1,05 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Führt man die gerade beschriebene Simulation unter Variation der  $\text{Cl}_2\text{O}$ -Menge bei gleichbleibender  $\text{CF}_3\text{I}$ -Menge für die ClO-Konzentration durch, so erhält man ClO-Konzentrations-Zeit-Profile, wie sie in Abbildung 5.45 zu sehen sind.

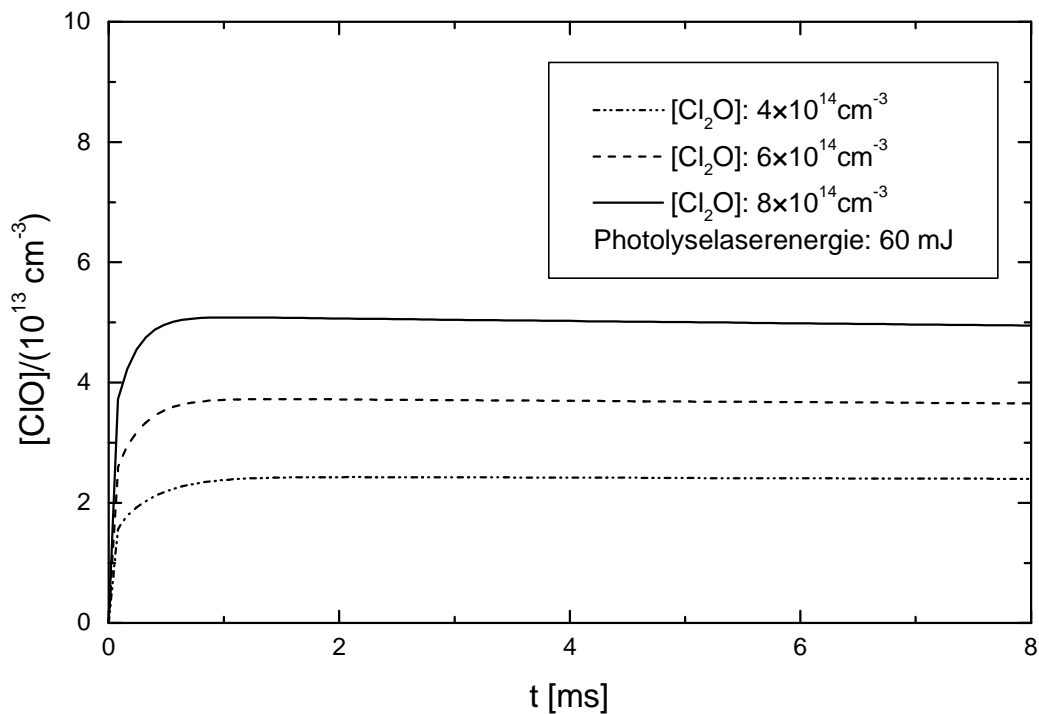


Abbildung 5.45: Simulierte ClO-Konzentrations-Zeit-Profile für unterschiedliche  $\text{Cl}_2\text{O}$ -Mengen im Reaktionssystem  $\text{CF}_3\text{I}/\text{Cl}_2\text{O}/h\nu$  ( $\lambda$ : 193 nm),  $[\text{CF}_3\text{I}]$ :  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$

Aus der letzten Abbildung ist deutlich zu sehen, daß die ClO-Menge nach einer kurzen Induktionszeit auf einen Wert in der Größenordnung von einigen  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  ansteigt, der dann über 8 ms als nahezu konstant angesehen werden kann. Aufgrund dieses zeitlichen Verhaltens wurde für den weiteren Verlauf der Auswertung der IO + ClO-Reaktion diese unter Bedingungen *pseudo-erster* Ordnung in IO ausgewertet. Dazu wurde zu jeder Messung die  $\text{Cl}_2\text{O}$ - und somit letztlich auch die ClO-Menge variiert, die ClO-Konzentrations-Zeit-Profile simuliert und die ClO-Menge durch die Simulationsrechnungen quantitativ bestimmt.

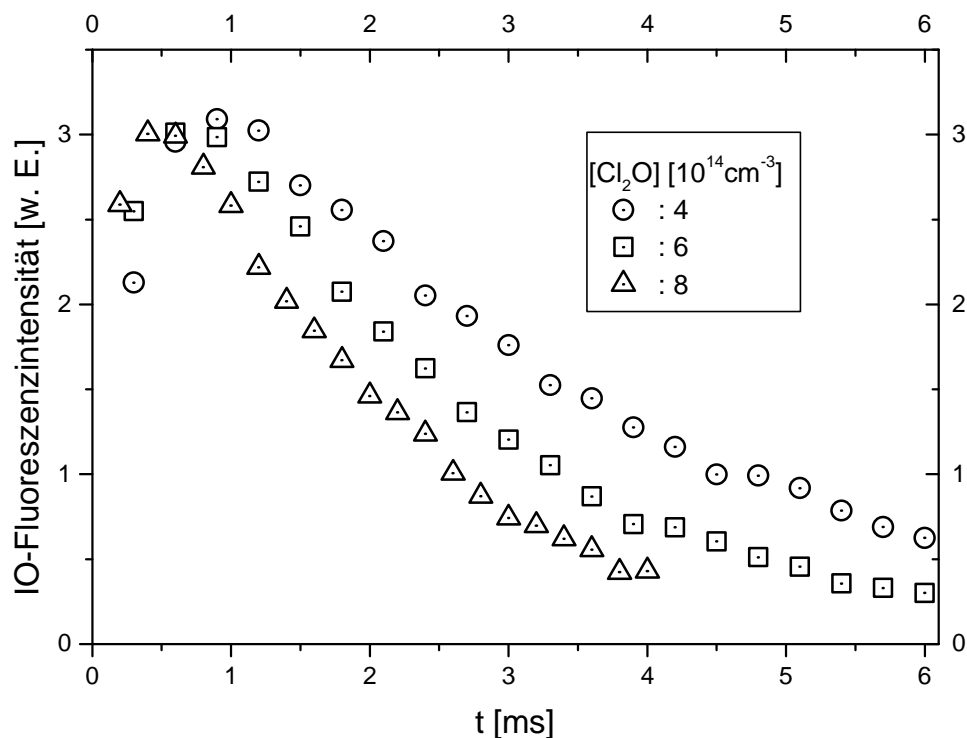


Abbildung 5.46: Auftragung der gemessenen IO-Fluoreszenz-Zeit-Profile für unterschiedliche  $\text{Cl}_2\text{O}$ -Konzentrationen im Reaktionssystem  $\text{CF}_3\text{I}/\text{Cl}_2\text{O}/h\nu$  ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ )

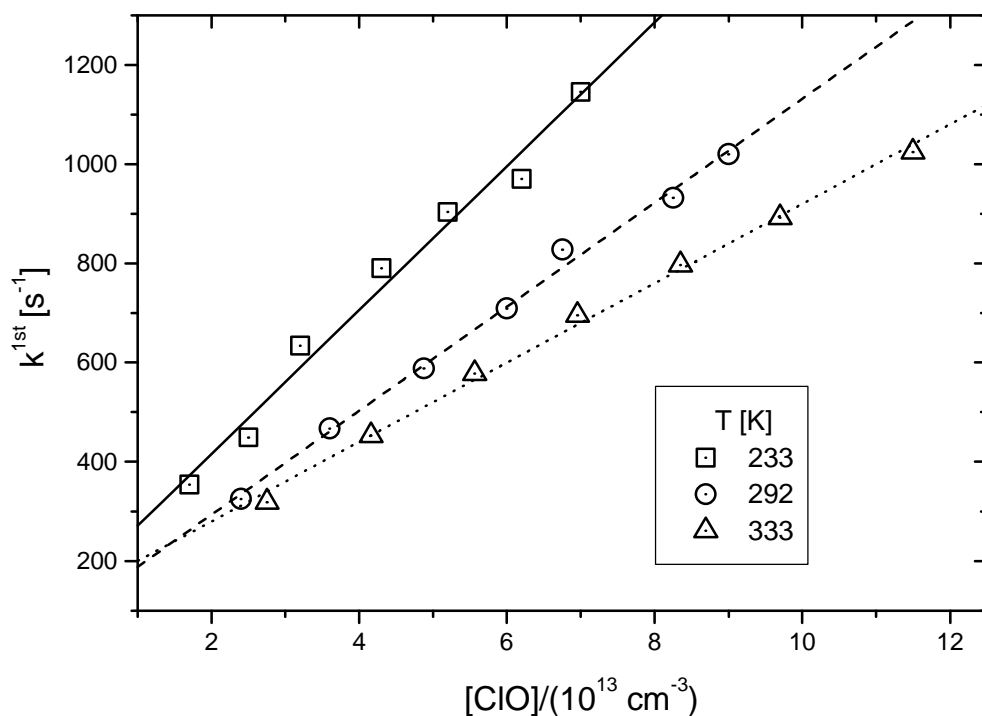


Abbildung 5.47: Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung gegen die  $\text{ClO}$ -Konzentration für die Reaktion  $\text{IO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Produkte}$  im Reaktionssystem  $\text{CF}_3\text{I}/\text{Cl}_2\text{O}/h\nu$  ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) für unterschiedliche Temperaturen

Dieser Weg der Auswertung wurde anschließend für 9 weitere Temperaturen durchgeführt, wobei für die Simulationsrechnungen, die zur Bestimmung der ClO-Konzentration notwendig waren, die Geschwindigkeitskonstanten für die entsprechenden Temperaturen eingesetzt wurden.

Die Tabelle 5.13 faßt die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion  $\text{IO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Produkte}$  für die unterschiedlichen Temperaturen zusammen, wobei die Angabe der Geschwindigkeitskonstanten den Mittelwert aus wenigstens zwei unabhängigen Meßreihen darstellt. Abbildung 5.48 zeigt die entsprechende Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 5.13: Zusammenfassung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion  $\text{IO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Produkte}$  für unterschiedliche Temperaturen, 80 - 100 Mittlungen

| T   | [ClO]                       | $k^{2\text{nd}} \pm 2\sigma$             |
|-----|-----------------------------|--|
| [K] | $[10^{13} \text{ cm}^{-3}]$ | $[10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}]$ |
| 222 | (5,8...1,1)                 | (1,70±0,36)                              |
| 233 | (7,0...1,7)                 | (1,45±0,23)                              |
| 243 | (6,5...2,0)                 | (1,38±0,30)                              |
| 253 | (8,2...1,8)                 | (1,04±0,11)                              |
| 263 | (5,0...2,3)                 | (1,09±0,27)                              |
| 273 | (6,1...1,9)                 | (1,20±0,14)                              |
| 285 | (11,0...1,8)                | (1,15±0,11)                              |
| 292 | (9,0...2,4)                 | (1,05±0,08)                              |
| 303 | (10,0...2,7)                | (0,98±0,08)                              |
| 324 | (12,3...2,9)                | (0,89±0,04)                              |
| 333 | (11,5...2,7)                | (0,80±0,05)                              |
| 344 | (6,3...2,1)                 | (0,81±0,09)                              |

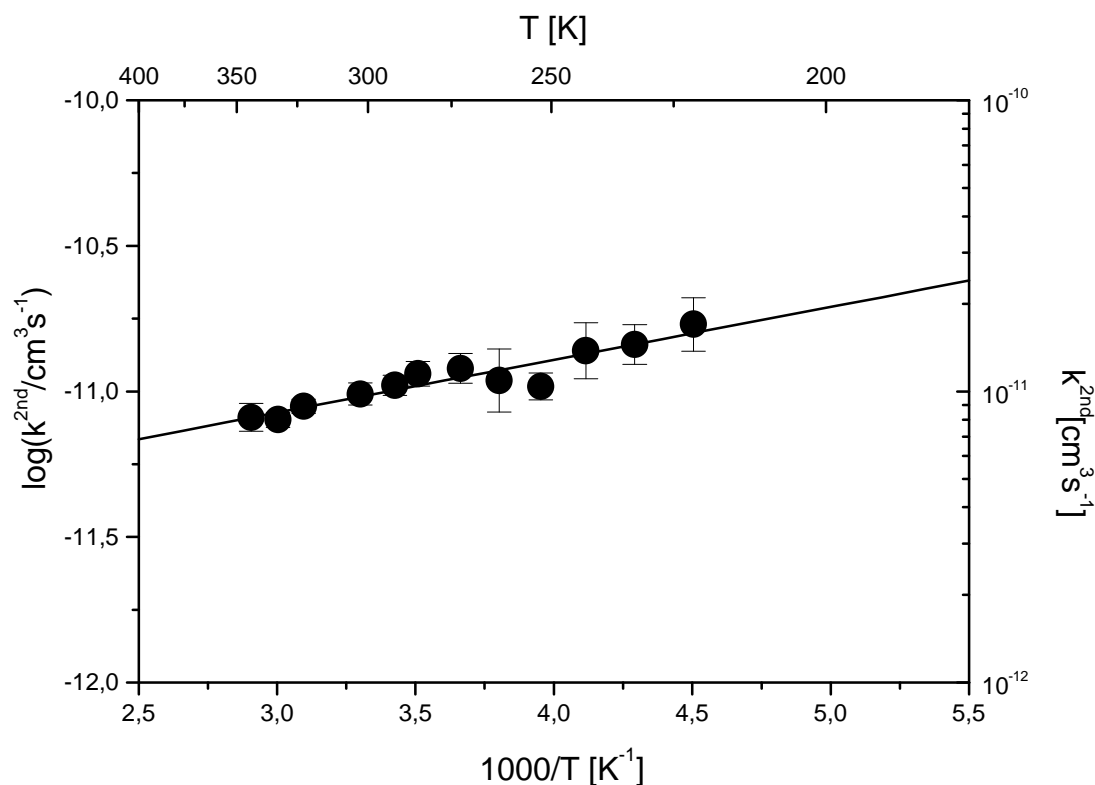


Abbildung 5.48: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion  $\text{IO} + \text{ClO} \rightarrow$  Produkte

Die in dieser Arbeit ermittelte Temperaturabhängigkeit der  $\text{IO} + \text{ClO}$ -Reaktion lässt sich demnach wie folgt beschreiben:

$$k_{\text{IO}+\text{ClO}}^{\text{2nd}}(T) = (2,4 \pm 1,0) \times 10^{-12} \times \exp\left(\frac{(417 \pm 48)\text{K}}{T}\right) \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \quad (5-11)$$

Mit Hilfe diese Ausdrucks ergibt sich eine Aktivierungsenergie von  $-(3,47 \pm 0,4) \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Vergleicht man den in dieser Arbeit erhaltenen Arrhenius-Ausdruck mit dem von *Turnipseed et al.* [1997], so erkennt man eine gute Übereinstimmung (siehe Abbildung 5.49). *Turnipseed et al.* [1997] untersuchten diese Reaktion im Temperaturintervall von 200 bis 362 K und bestimmten den folgenden Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit:  $k(T) = (5,1 \pm 1,7) \times 10^{-12} \exp[(280 \pm 80\text{K})/T] \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ .

Wie in dieser Arbeit, nutzten auch sie den LIF-Nachweis des IO-Radikals, während die ClO-Quantifizierung über Absorptionsmessungen gelang. Die Darstellung der ClO-Radikale erfolgte dabei durch die Mikrowellenentladung von  $\text{Cl}_2$  mit anschließendem Umsatz der Cl-Atome mit einem Überschuß an  $\text{O}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$  oder  $\text{OCIO}$ . *Bedjanian et al.* [1997] untersuchten diese Reaktion mit Hilfe der Massenspektrometrie, wobei sie sowohl die IO- als auch die ClO-Radikale massenspektroskopisch detektierten. Die Darstellung der IO- und ClO-Radikale erfolgte über die Mikrowellenentladung von  $\text{O}_2$  und anschließendem Umsatz der O-Atome mit  $\text{CF}_3\text{I}$  oder  $\text{I}_2$  (für die IO-Darstellung) bzw. über die Mikrowellenentladung von  $\text{Cl}_2$  und darauffolgendem Umsatz der Cl-Atome mit  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{OCIO}$  oder  $\text{O}_3$  (ClO-Darstellung). Die Quantifizierung der ClO-Radikale gelang indirekt durch quantitatives Abfangen der ClO-Radikale mit  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  und anschließendem Nachweis der  $\text{NO}_2$ -Moleküle. Die Analyse ihrer ermittelten Daten liefert eine Geschwindigkeitskonstante von  $(1,1 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bei 298 K und einem Gesamtdruck von etwa 1 Torr. Die auf diese Weise bestimmte Geschwindigkeitskonstante steht ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wert bei 292 K (siehe Tabelle 5.14 und Abbildung 5.49).

Tabelle 5.14: Zusammenfassung der in der Literatur angegebenen experimentellen Methoden und ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion  $\text{IO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Produkte}$  und Vergleich mit dieser Arbeit

| T-Bereich<br>[K] | Geschw.-Konst.<br>[ $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ]                    | Methode   | Referenz                        |
|------------------|---|-----------|---------------------------------|
| 298              | $(1,1 \pm 0,2) \times 10^{-11}$                                       | MW/MS     | <i>Bedjanian et al.</i> [1997]  |
| 200...362        | $(5,1 \pm 1,7) \times 10^{-12} \times \exp[(280 \pm 80) \text{ K/T}]$ | LP/UV/LIF | <i>Turnipseed et al.</i> [1997] |
| 222...344        | $(2,4 \pm 1,0) \times 10^{-12} \times \exp[(417 \pm 48) \text{ K/T}]$ | LP/LIF    | diese Arbeit                    |

MW: Mikrowellenentladung, MS: Massenspektrometrie, LP: Laserphotolyse, UV: UV-Absorption, LIF: Laser-Induzierte Fluoreszenz

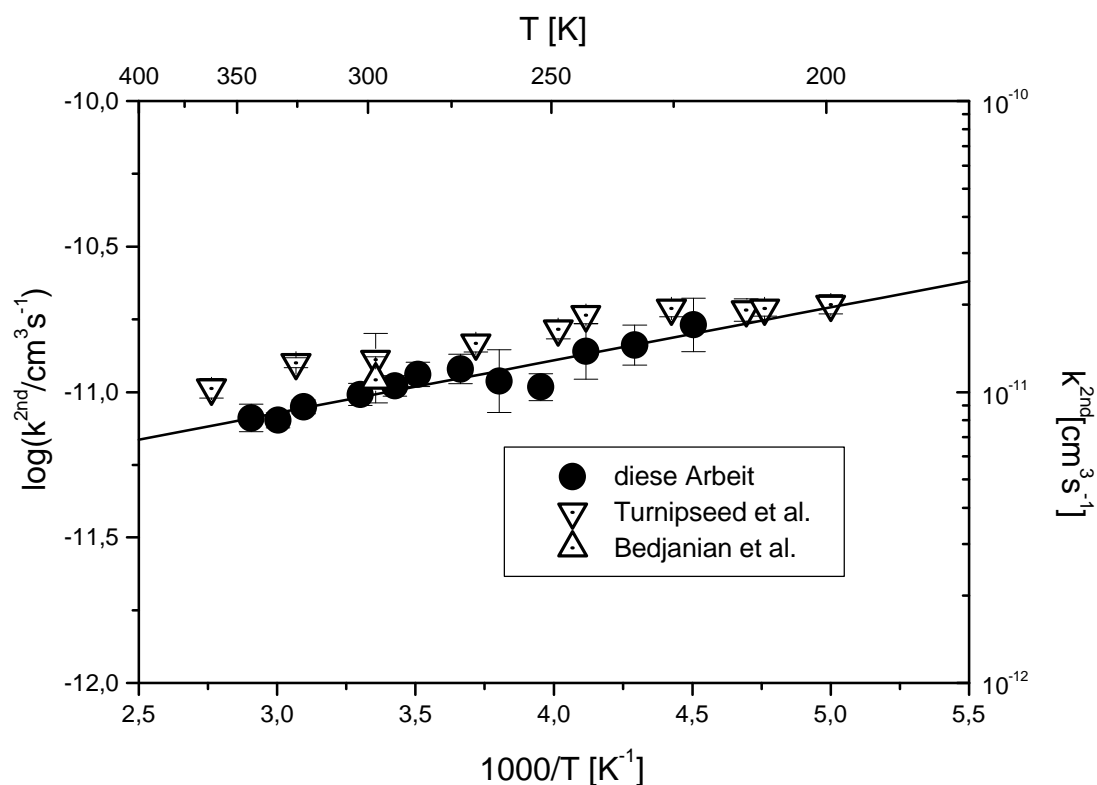


Abbildung 5.49: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion  $\text{IO} + \text{ClO} \rightarrow$  Produkte und Vergleich mit Literaturdaten

Zusätzlich zu diesen kinetischen Parametern konnten von *Bedjanian et al.* [1997] Verzweungsverhältnisse für die einzelnen Produktkanäle ermittelt werden.

Betrachtet man die Reaktion  $\text{IO} + \text{ClO}$ , so kann diese in vier unterschiedliche Reaktionspfade verlaufen:

|   | $\Delta H_R$ [kJ mol <sup>-1</sup> ] |            |
|---|--------------------------------------|------------|
| $\text{IO} + \text{ClO} \rightarrow \text{I} + \text{OCIO}$             | -16,6                                | (R-5-14-4) |
| $\text{IO} + \text{ClO} \rightarrow \text{I} + \text{Cl} + \text{O}_2$  | 9,7                                  | (R-5-14-1) |
| $\text{IO} + \text{ClO} \rightarrow \text{ICl} + \text{O}_2$            | -200,4                               | (R-5-14-3) |
| $\text{IO} + \text{ClO} + \text{M} \rightarrow \text{IOOCI} + \text{M}$ |                                      | (R-5-14-5) |

Trotz der schwachen Endothermizität der Reaktion (R-5-14-1) ist diese gegenüber den anderen beiden Produktkanälen entropisch bevorzugt, so daß auch diese



Reaktion mit berücksichtigt werden muß. Über die Thermodynamik der Rekombinationsreaktion kann hier abschließend keine Aussage getroffen werden, da die Bildungsenthalpie des IOOCI-Moleküls in der Literatur nicht dokumentiert ist.

Die Bildung von OIO könnte ein zusätzlicher Produktkanal der IO + ClO-Reaktion sein, zumal dieser mit  $-20,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  exotherm ist. Allerdings konnte in den Arbeiten von *Bedjanian et al.* [1997] keine Hinweise auf die Bildung des OIO-Moleküls aus der Reaktion von IO mit ClO gefunden werden, so daß sie die Verzweigungsverhältnisse wie folgt angeben:

$$k_{R-5-14-4}/k_{R-5-14} = (0,55 \pm 0,03)$$

$$k_{R-5-14-1}/k_{R-5-14} = (0,25 \pm 0,02)$$

$$k_{R-5-14-3}/k_{R-5-14} = (0,2 \pm 0,02)$$

*Turnipseed et al.* [1997] bestimmten die I-Atom-Ausbeute dieser Reaktion, indem sie die Reaktion von IO mit ClO in einem großen Überschuß an  $O_3$  untersuchten und mit Hilfe numerischer Simulationen das kinetische Verhalten des IO-Radikals bestimmten. Als Ergebnis dieser Untersuchungen geben sie für die I-Atomausbeute einen Wert von  $(0,8 \pm 0,2)$  an, in sehr guter Übereinstimmung mit den Resultaten von *Bedjanian et al.* [1997].

Von *Bedjanian et al.* [1996] wurde die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion



temperaturabhängig untersucht und bei 298 K ein Wert von  $(1,9 \pm 0,25) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  erhalten. Mit Hilfe dieser Geschwindigkeitskonstanten und mit dem von ihnen ermittelten Wert für die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion  $k_{R-5-14-4}$  konnten *Bedjanian et al.* zusätzlich die Bildungsenthalpie des IO-Radikals zu  $(115,9 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmen.

## 6 Atmosphärenchemische Relevanz der IO-Chemie

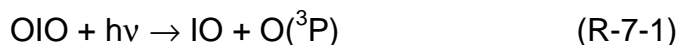
Eine Einschätzung der Gefährdung der Ozonschicht hinsichtlich einer IO-Chemie hängt neben den Mischungsverhältnissen auch von den Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Reaktionen ab. Zur exakten Beschreibung des Ozonzerstörungspotentials hinsichtlich einer Iodchemie wären allerdings aufwendige Simulationen der Stratosphärenchemie notwendig, die weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausführen würden. Aus diesem Grund soll an dieser Stelle nur eine qualitative Abschätzung getroffen werden.

Die IO-Selbstreaktion, obwohl von untergeordneter Bedeutung für die Chemie der Stratosphäre aufgrund des geringen Mischungsverhältnisses, läuft mit einer Geschwindigkeitskonstanten von  $(8,6 \pm 1,7) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  ab. Diese Reaktion kann aber sehr wohl in die Chemie der Troposphäre eingreifen, gerade da, wo hohe lokale Mischungsverhältnisse von IO-Radikalen gemessen worden sind [Alicke *et al.*, 1998, 1999].

Wie in Kapitel 5 gezeigt wurde, ist der Reaktionskanal der IO-Selbstreaktion, der zur Bildung des Dimeren führt, der dominierende. Wenn das Absorptionsverhalten des IO-Dimers in Bezug auf Absorptionsquerschnitt und Wellenlängenbereich dem Trend von  $\text{Cl}_2\text{O}_2$  und  $\text{Br}_2\text{O}_2$  folgt, so sollte es über den gesamten Spektralbereich der Atmosphäre zu einer schnellen Photolyse kommen. Wenn die Photolyse, in Analogie zu  $\text{Cl}_2\text{O}_2$ , zu  $2\text{I} + \text{O}_2$  abläuft, so führen die Reaktionskanäle (R-5-1-1), (R-5-1-2) und (R-5-1-4) zu einem katalytischen Ozonabbau in der Atmosphäre.

Ein weiteres Produkt der IO-Selbstreaktion stellt das OIO-Molekül dar. Ingham *et al.* [2000] untersuchten die Photodissoziation von OIO bei 532 nm. Sie konnten aber keine  $\text{O}(^3\text{P})$ -Atome nachweisen, so daß sie für die Quantenausbeute dieses Dissoziationsprozesses eine Obergrenze von  $7 \times 10^{-3}$  angeben. Diese Befunde stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Cox *et al.* [1999], die für das OIO-Molekül ebenfalls eine unerwartet hohe Photostabilität ermitteln konnten.

Aufgrund der Ergebnisse von *ab initio*-Rechnungen von *Misra et al.* [1998] berechneten *Cox et al.* [1999] die O-IO-Bindungsenergie zu  $288,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  und die Grenzwertwellenlänge für die Photodissoziation der Reaktion



zu 418 nm, so daß aus diesen Ergebnissen ebenfalls auf eine hohe photolytische Stabilität des OIO-Molekül zurückgeschlossen werden kann, da das OIO-Molekül im Bereich zwischen 480 und 660 nm absorbiert. Aus den Ergebnissen ihrer Matrix-Isolations-Studien schlagen *Maier et al.* [1997] vor, daß die unerwartet hohe Bindungsenergie des OIO-Molekül auf einen partiellen Doppelbindungscharakter innerhalb des Moleküls zurückgeführt werden kann. Der alternative Photodissoziationskanal, der zur Bildung von  $\text{O}_2$  und  $\text{X}$  ( $= \text{Cl}, \text{I}$ ) führen sollte, ist bisher nur von OCIO unter stoßfreien Bedingungen von *Vaida et al.* [1995] beobachtet worden. Alle diese Befunde deuten darauf hin, daß OIO ein stabiles Molekül in der Atmosphäre sein sollte. Die Bedeutung dieses Moleküls in der Atmosphäre wird außerdem dadurch gestärkt, daß Reaktionen des IO-Radikals mit  $\text{NO}_2$  und  $\text{HO}_2$  zu  $\text{IONO}_2$  und  $\text{HOI}$  führen, die allerdings sehr schnell photolysiert werden und I-Atome zurückbilden, die dann ihrerseits wieder mit Ozon zu IO-Radikalen reagieren. Aufgrund der hohen photochemischen Stabilität steht dem OIO-Molekül die Möglichkeit offen, sich an Aerosolpartikel anzulagern, was letztlich zu einem Verlust an aktiven I-Atomen führt, so daß ein weiterer Ozonabbau unterbunden wird.

Wie sich die gerade genannten gegenläufigen Effekte hinsichtlich eines Ozonabbaus auswirken, kann abschließend nur durch die Ergebnisse von Modellrechnungen beurteilt werden.

Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen des IO-Radikals mit den Stickoxiden NO und  $\text{NO}_2$  decken sich nahezu mit denen, die von *Solomon et al.* [1994] in ihren Modellrechnungen Verwendung fanden. Allerdings weist die in dieser Arbeit bestimmte Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von IO mit  $\text{O}(^3\text{P})$  einen Wert von  $(1,13 \pm 0,1) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  auf, der nahezu um den Faktor drei größer ist als der, der in den Modellrechnungen angenommen wurde. Dieser Befund sollte demnach zu einem positiven Trend hinsichtlich des Ozonabbaus in der Stratosphäre führen.

In den Modellrechnungen von *Solomon et al.* [1994] wurde für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von IO und ClO ein Wert von  $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  angenommen. Die in dieser Arbeit ermittelte Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion für die in der Stratosphäre charakteristischen Temperaturen weist allerdings einen Zahlenwert auf, der um den Faktor fünf geringer ist. Dadurch sollte die Reaktion von IO mit ClO einen um den Faktor fünf geringeren Beitrag hinsichtlich eines Ozonabbaus in der Stratosphäre beigemessen werden. Dies gilt allerdings auch nur unter der Voraussetzung, daß diese Reaktion kein OCIO bildet. Aus diesem Grund sollte die Effektivität dieser Reaktion im Hinblick auf einen Ozonabbau in der Stratosphäre neu bewertet werden.

## 7 Zusammenfassung

Die Beurteilung einer Iodchemie hinsichtlich eines katalytischen Ozonabbaus in den unteren und mittleren Schichten der Stratosphäre setzt neben der Kenntnis des Mischungsverhältnisses aktiver Iodverbindungen (I, IO) auch die Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten von IO-Radikalen mit atmosphärischen Spurengasen voraus. Ziel der vorliegenden Arbeit war somit neben der spektroskopischen Charakterisierung des IO-Radikals auch die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der beteiligten Elementarreaktionen.

In einer UV-VIS-Versuchsanordnung wurde das Absorptionsspektrum des IO-Radikals im Temperaturintervall zwischen 233 und 305 K aufgenommen. Dieses Absorptionsspektrum zeigt scharfe Absorptionsbanden zwischen 405 und 455 nm sowie ein Kontinuum im Wellenlängenbereich 380 bis 400 nm. Das Maximum der Absorption konnte der (4, 0)-Bande zugeordnet werden mit einem temperaturunabhängigen Absorptionsquerschnitt von  $(3,7 \pm 0,9) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  bei 427,2 nm. Mit Hilfe einer Kombination aus Laserphotolyse und Laser-Induzierter Fluoreszenz konnte das IO-Radikal zusätzlich über die Fluoreszenzanregungsspektren der (4, 0)-, (3, 0)-, (2, 0)-, (2, 1)- und (0, 0)-Banden im Wellenlängenbereich zwischen 427 und 468 nm identifiziert werden, wobei die geeignetste Anregungswellenlänge für die kinetischen Untersuchungen zu 445,05 nm bestimmt wurde.

Für die Untersuchung der IO-Selbstreaktion mit Hilfe der UV-VIS-Versuchsanordnung wurde zu dessen Konzentrationsbestimmung das Lambert-Beer'sche Gesetz herangezogen und der zeitliche Verlauf der IO-Konzentration sowohl temperatur- als auch druckabhängig untersucht. Als Ergebnis dieser Untersuchungen ist festzuhalten, dass die IO-Selbstreaktion keine signifikante Temperatur- und Druckabhängigkeit im Bereich zwischen 230 und 303 K und zwischen 30 und

900 mbar aufweist. Der mittlere Wert der Geschwindigkeitskonstanten der IO-Selbstreaktion wurde zu  $(8,6 \pm 1,7) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bestimmt.

In der LIF-Apparatur wurden die IO-Radikale durch Laserphotolyse entsprechender Vorläufergasgemische erzeugt und mittels Laser-Induzierter Fluoreszenz nachgewiesen. Aufgrund der Proportionalität von Fluoreszenzintensität und Konzentration der IO-Radikale konnten so kinetische Untersuchungen unter Bedingungen *pseudo-erster* Ordnung durchgeführt werden.

Die Reaktion von IO mit NO wurde zwischen 233 und 346 K im Reaktionssystem  $\text{CF}_3\text{I}/\text{N}_2\text{O}/\text{NO}/h\nu$  ( $\lambda$ : 193 nm) untersucht und die Temperaturabhängigkeit wie folgt bestimmt:

$$k_{\text{IO}+\text{NO}}^{2\text{nd}}(T) = (3,9 \pm 1,0) \times 10^{-12} \times \exp \left[ \frac{(420 \pm 65) \text{ K}}{T} \right] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Die leicht negative Temperaturabhängigkeit gibt Hinweise auf die Existenz einer vorgelagerten Rekombinationsreaktion, die im allgemeinen druckabhängig ist. Im Druckbereich zwischen 13 und 133 mbar konnte allerdings keine signifikante Änderung der Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden, was zu der Schlußfolgerung führte, daß der hier vorherrschenden Reaktionsmechanismus in einen Übergangszustand führt, der so schnell in die Produktmoleküle I und  $\text{NO}_2$  zerfällt, daß keine Druckabhängigkeit beobachtet wurde.

Das Reaktionssystem  $\text{CF}_3\text{I}/\text{O}_3/\text{NO}_2/h\nu$  ( $\lambda$ : 248 nm) diente zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von IO mit  $\text{NO}_2$  im Temperaturbereich zwischen 238 und 298 K und im Druckbereich zwischen 60 und 400 mbar. Für den untersuchten Druck- und Temperaturbereich wurden die folgenden Ausdrücke für die Temperaturabhängigkeit der Grenzwertgeschwindigkeitskonstanten mit einem  $F_C$ -Wert von 0,6 ermittelt:

$$k_0^{298K} = 4,1 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}, k_0(T) = k_0^{298K} \times \left( \frac{T}{298K} \right)^{-6,3}$$

$$k_\infty^{298K} = 1,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, k_\infty(T) = k_\infty^{298K}$$

Für diese Reaktion wurden hier zum ersten Mal die Druck- und Temperaturabhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten im für die Stratosphäre wichtigen Bereich ermittelt.

Für die Reaktion von IO mit  $O(^3P)$  wurde bei 286 K eine Geschwindigkeitskonstante von  $(1,13 \pm 0,1) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  ermittelt. Dieser hohe Wert läßt die Schlußfolgerung zu, daß diese Reaktion ohne Aktivierungsenergie abläuft und somit keinerlei Temperaturabhängigkeit aufweisen sollte. Ein Vergleich mit den analogen ClO- und BrO-Reaktionen legt offen, daß die IO +  $O(^3P)$ -Reaktion um mehr als den Faktor drei schneller ist als die ClO- bzw. BrO-Reaktionen.

Im Rahmen der Untersuchungen zur IO + ClO-Reaktion wurden verschiedene Umbauten an der LIF-Zelle vorgenommen und die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von IO mit OCIO,  $Cl_2O$  und  $F_2$  bestimmt. Obwohl diesen Reaktionen, bedingt durch die vernachlässigbare Konzentration dieser Substanzen, keinerlei atmosphärische Relevanz zukommt, ist die Kenntnis dieser Geschwindigkeitskonstanten notwendig für die Analyse gemessener IO-Konzentrations-Zeit-Profile in den entsprechenden Reaktionssystemen und für die Einstellung entsprechender Konzentrationsverhältnisse. Die Ergebnisse dieser kinetischen Untersuchungen faßt die folgende Tabelle zusammen.

Tabelle 6.1: Geschwindigkeitskonstanten des IO-Radikals mit OCIO,  $Cl_2O$  und  $F_2$  bei  $T = 286 \text{ K}$

| IO +    | Geschwindigkeitskonstante<br>[ $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ] | Druck<br>[mbar] |
|---------|---|-----------------|
| OCIO    | $(2,8 \pm 0,7) \times 10^{-13}$                               | 64              |
| $Cl_2O$ | $< 1 \times 10^{-15}$   | 13              |
| $F_2$   | $(3,4 \pm 0,45) \times 10^{-14}$                              | 13              |

Zur Bestimmung kinetischer Parameter für die Reaktion von IO mit ClO wurde das Reaktionssystem  $\text{CF}_3\text{I}/\text{Cl}_2\text{O}/h\nu$  ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) untersucht. Dabei wurde die ClO-Menge über detaillierte numerische Simulationsrechnungen quantitativ bestimmt und die Untersuchungen dieser Reaktion unter Bedingungen *pseudo-erster* Ordnung in IO durchgeführt. Als Ergebnis der temperaturabhängigen Messungen im Bereich zwischen 222 und 344 K wurde der folgende Arrheniusausdruck ermittelt:

$$k_{\text{IO}+\text{ClO}}^{\text{2nd}}(T) = (2,4 \pm 1,0) \times 10^{-12} \times \exp\left(\frac{(417 \pm 48)\text{K}}{T}\right) \text{cm}^3 \text{s}^{-1}.$$



## 8 Anhang

### 8.1 Standardbildungsenthalpien

| Molekül           | Bildungsenthalpie<br>(298 K) /kJ mol <sup>-1</sup> | Referenz                       |
|-------------------|--|--------------------------------|
| IO                | 115,9  | <i>Bedjanian et al.</i> [1997] |
| I                 | 106,8  | <i>Atkinson et al.</i> [2000]  |
| I <sub>2</sub>    | 62,3   | <i>Benson</i> [1976]           |
| OIO               | 76,7   | <i>Misra et al.</i> [1998]     |
| NO                | 90,2   | <i>DeMore et al.</i> [1997]    |
| IONO              | 154  | (1)                            |
| NO <sub>2</sub>   | 33,05  | <i>DeMore et al.</i> [1997]    |
| OCIO              | 95,6   | <i>Atkinson et al.</i> [2000]  |
| CIO               | 102,1  | <i>DeMore et al.</i> [1997]    |
| IF                | -95  | <i>Benson</i> [1976]           |
| FO                | 108,8  | <i>DeMore et al.</i> [1997]    |
| F <sub>2</sub> O  | 24,7   | <i>DeMore et al.</i> [1997]    |
| ICI               | 17,6   | <i>Benson</i> [1976]           |
| Cl <sub>2</sub> O | 77,2   | <i>Atkinson et al.</i> [2000]  |
| CIOO              | 97,5   | <i>DeMore et al.</i> [1997]    |
| Cl                | 121,3  | <i>Atkinson et al.</i> [2000]  |

(1):  $\Delta H_f$  IONO abgeschätzt aus der Reihe (kJ mol<sup>-1</sup>)



## 8.2 Berechnung der Reaktantenkonzentration im Flußreaktor

Die von den Massenflußreglern pro Zeiteinheit transportierte Teilchenzahl  $\left(\frac{d}{d}N_i\right)$  wird angegeben als eine zeitliche Änderung des von der transportierten Gasmenge eingenommenen Volumens  $\left(\frac{d}{d}V_i\right)$ , gemessen unter Standardbedingungen ( $P_{STP} = 760 \text{ Torr}$ ,  $T_{STP} = 273,15 \text{ K}$ ). Der Fluß ist kontinuierlich einstellbar zwischen Null und  $\left(\frac{d}{d}V_{\max}\right)$ . Somit berechnet sich der Teilchenfluß durch einen Massendurchflußregler gemäß:

$$F_i = \frac{dN_i}{d} = \frac{P_{STP}}{RT_{STP}} \times \frac{dV_i}{d}$$

Der Gesamtfluß ergibt sich aus der Summe aller Einzelflüsse. Demnach berechnet sich das Mischungsverhältnis einer Komponente nach:

$$x_i = \frac{f_i}{\sum_i f_i}$$

Daraus folgt für die Konzentration einer Komponente des Gasgemisches im Reaktor bei vorgegebenem Druck ( $P_{\exp}$ ) bzw. vorgegebener Temperatur ( $T_{\exp}$ ):

$$C_i = x_i \times \frac{P_{\exp}}{RT_{\exp}}$$

Da in vielen Fällen Gasmischungen aus Vorratsgefäßen vorgelegt werden, ergibt sich die Konzentration eines Bestandteils der Mischung im Reaktor durch Multiplikation der vom Massendurchflußregler bestimmten Konzentration  $C_i$  mit dem entsprechenden Mischungsverhältnis im Vorratsgefäß.

Die Flußgeschwindigkeit ergibt sich nach:

$$v = \frac{RT_{\exp}}{P_{\exp}} \times \frac{f_{\text{Gesamt}}}{A_{\text{Zelle}}}$$

$A_{\text{Zelle}}$ : durchströmte Fläche

Da die Massendurchflußregler den Fluß über die Messung der Wärmeleitfähigkeit des Gases einstellen, ist es notwendig, diese auf das speziell verwendete Gasgemisch zu kalibrieren. Dazu läßt man das Gas in ein definiertes Volumen ( $V_{kal}$ ) expandieren und mißt den Druckanstieg gegen die Zeit  $\left(\frac{d}{d}P_{exp}\right)$ . Aus der Steigung der P-t-Geraden läßt sich dann mit der folgenden Gleichung der tatsächliche Volumenfluß unter Standardbedingungen berechnen, wobei  $a_i$  den eingestellten Prozentanteil des maximalen Volumenflusses angibt.

$$\frac{dV_{max}}{d} = \frac{V_{Kal}}{a_i} \times \frac{T_{STP}}{T_{exp}} \times \frac{1}{P_{STP}} \times \frac{dP_{exp}}{d}$$

Diesen Wert kann man wieder in die Gleichung zur Ermittlung von Fluß und Konzentration einsetzen.

## 9 Literaturverzeichnis

Acton Research Corporation, SpectraPro-500, Operation Instructions, 13

Alicke, B., Hebestreit, K., Platt, U., Carptenter, L. J., Sturges, W. T.: Measurements of Tropospheric Iodine Oxide in the Mid-Latitudes, *Ann. Geophys. Suppl. II*, 16, C716, **1998**

Alicke, B., Hebestreit, K., Stutz, J., Platt, U.: Iodine Oxide in the Marine Boundary Layer, *Nature*, 397, 572-573, **1999**

Andreae, M. O., Atlas, E., Harris, C. W., Helas, G., de Kock, A., Koppmann, R., Maenhaut, W., Manö, S., Pollock, W. H., Rudolph, J., Scharffe, D., Schebske, G., Welling, M.: Methyl halide emissions from savanna fires in southern Africa, *Geophys. Res.*, 101, 23603-23614, **1996**

Atkinson, D. B., Hudgens, J. W., Orr-Ewing, A. J.: Kinetic Studies of the Reactions of IO Radicals Determined by Cavity Ring-Down Spectroscopy, *J. Phys. Chem.*, 103, 6173-6180, **1999**

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson, R. F., Kerr, J. A., Troe, J.: Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, Supplement IV, IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 21 (6), 1125-1577, **1992**

- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson, R. F., Kerr, J. A., Rossi, M. J., Troe, J.: Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement VIII, Halogen Species, IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 29 (2), 167-266, **2000**
- Bates, D. R., Nicolet, M.: The photochemistry of atmospheric water vapour, *J. Geophys. Res.* 55, 301, **1950**
- Bedjanian, Y., Le Bras, G., Poulet, G.: Rate Constants for the Reactions  $I + OClO$ ,  $I + ClO$ ,  $Cl + I_2$  and  $Cl + IO$  and Heat of Formation of  $IO$  Radicals, *J. Phys. Chem.*, 100, 15130-15136, **1996**
- Bedjanian, Y., Le Bras, G., Poulet, G.: Kinetics and Mechanism of the  $IO + ClO$  Reaction, *J. Phys. Chem.A.*, 101, 4088-4096, **1997**
- Bekooy, J. P., Meerts, W. L., Dymanus, A.: High-Resolution Laser-rf Spectroscopy on the  $A^2P_{3/2}-X^2P_{3/2}$  System of Iodine Oxide ( $IO$ ), *J. Mol. Spectros.*, 102, 320-343, **1983**
- Benson, S. W.: Thermochemical Kinetics, Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons
- Bösch, H., Camy-Peyret, C., Chipperfield, M., Fitzenberger, R., Hader, H., Platt, U., Sinnhuber, B., Pfeilsticker, K.: Detection of Stratospheric  $IO$  and  $OIO$  by Balloon-Borne Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS), and Inferred Total Stratospheric Iodine, zur Veröffentlichung eingereicht
- Bowen, J. J. M.: *Environmental Chemistry of the Elements*, Academic, San Diego, Calif., **1979**

- Breheny, C., Hancock, G., Morrell, C.: The  $\text{CF}_3 + \text{NO}_2$  rate constant measured between 1,5 and 110 Torr and between 251 and 295 K by time resolved infrared emission, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 5105-5115, **2000**
- Buben, S. N., Trovimova, E. M., Spassky, A. I., Messineva, N. A.: Study of atmospheric reactions of IO-radicals. Report B: Reaction of iodine monoxide with ozone. The Institute of Energy Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, **1994**
- Calvert, J. G., Pitts, J. N.: Photochemistry, Wiley, New York, **1966**
- Canosa-Mas, C. E., Flugge, M. L., Shah, D., Vipond, A., Wayne, R. P.: Kinetics of the Reactions of IO with  $\text{HO}_2$  and  $\text{O}(^3\text{P})$ , *J. Atmos. Chem.*, **34**, 153-162, **1999**
- Carpenter, L. J., Sturges, W. T., Penkett, S. A., Liss, P. S., Alicke, B., Hebestreit, K., Platt, U.: Short-lived alkyl iodides and bromides at Mace Head, Ireland: Links to biogenic sources and halogen oxide production, *J. Geophys. Res.*, **104**, 1679-1689, **1999**
- Chapman, S.: A theory of upper-atmosphere ozone, *Mem. Roy. Meteorol. Soc.*, **3**, 103-125, **1930**
- Chameides, W. L., Davis, D. D.: Iodine: Its possible role in tropospheric photochemistry, *J. Geophys. Res.*, **85**, 7383-7398, **1980**
- Chatfield, R. B., Crutzen, P. J.: Sulfur dioxide in remote oceanic air: Cloud transport of reactive precursors, *J. Geophys. Res.*, **89**, 7111-7132, **1984**
- Clyne, M. A. A., McDermid, I. St.:  $\text{B}^3\text{P}(0^+)$  States of IF, ICl and IBr, Part 2.- Observation and Analysis of the Excitation Spectra of IF and ICl, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **72(2)**, 2252-2268, **1976**

- Clyne, M. A. A., McDermid, I. St.: Kinetics of Excited  $B^3P(0^+)$  States of BrF, ICl and IF. Fluorescence Decay Lifetimes and Quenching Cross-sections, *J. Chem Soc., Faraday Trans.*, 73(2), 1094-1106, **1977**
- Clyne, M. A. A., McDermid, I. St.: Quantum-resolved Dynamics of Excited States, Part 4.-Radiative and Predissociative Lifetimes of IF  $B^3P(0^+)$ , *J. Chem Soc., Faraday Trans.*, 74(2), 1644-1661, **1978**
- Coleman, E. H., Gaydon, A. G., Vaidya, W. M.: Spectrum of Iodine Oxide (IO) in Flames, *Nature*, 162, 108-109, **1948**
- Cotter, E. S. N., Booth, N. J., Canosa-Mas, C. E., Gray, D. J., Shallcross, D. E., Wayne, R. P.: Reactions of Cl atoms with  $CH_3I$ ,  $C_2H_5I$ ,  $1-C_3H_7I$ ,  $2-C_3H_7I$  and  $CF_3I$ : kinetics and atmospheric relevance, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 402-408, **2001**
- Cotton, F. W., Wilkinson, G.: Advanced Inorganic Chemistry, 2<sup>nd</sup> edition, Wiley-Interscience, New York, **1966**
- Cox, R. A., Coker, G. B.: Absorption Cross Section and Kinetics of IO in the Photolysis of  $CH_3I$  in the Presence of Ozone, *J. Phys. Chem.*, 87, 4478-4484, **1983**
- Cox, R. A., Bloss, W. J., Jones, R. L., Rowley, D. M.: OIO and the Atmospheric Cycle of Iodine, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 1857-1860, **1999**
- Croce, A. E., Sicre, J. E.: On the Explosiveness of Chlorine Dioxide (OCIO), *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 214, 533-535, **2000**
- Crutzen, P. J.: The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, *Q. J. Roy. Meteorol. Soc.* 96, 320, **1970**

- Crutzen, P. J., Delany, A. C., Greenberg, J., Haagenson, P., Heidt, L., Lueb, R., Pollock, W., Seiler, W., Wartburg, A., Zimmerman, P.: Tropospheric chemical composition measurements in Brazil during the dry season, *J. Atmos. Chem.*, **2**, 233-256, **1985**
- Danielsen, E. F.: In situ evidence of rapid, vertical, irreversible transport of lower tropospheric air into the lower tropical stratosphere by convective cloud turrets and by larger-scale upwelling in tropical cyclones, *J. Geophys. Res.*, **98**, 8665-8681, **1993**
- Davis, D., Crawford, J., Liu, S., McKeen, S., Bandy, A., Thornton, D., Rowland, F., Blake, D.: Potential impact of iodine on tropospheric levels of ozone and other critical oxidants, *J. Geophys. Res.*, **101**, 2135-2147, **1996**
- Daykin, E. P., Wine, P. H.: Kinetics of the Reactions of IO Radicals with NO and NO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem.*, **94**, 4528-4535, **1990**
- DeMore, W. B., Sander, S. P., Golden, D. M., Hampson, R. F., Kurylo, M. J., Howard, C. J., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E., Molina, M. J.: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, *JPL Publication, 97-4*, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, CA, **1997**
- Derby, R. I., Hutchinson, W. S.: Chlorine (IV) Oxide, *Inorganic Syntheses*, **4**, 152-158, **1978**
- Ehhalt, D. H., Rohrer, F., Wahner, A.: Sources and distribution of NO<sub>x</sub> in the upper troposphere at northern midlatitudes, *J. Geophys. Res.*, **97**, 3725-3738, **1992**
- Fabian, P.: Atmosphäre und Umwelt, 4. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, **1992**



- Farman, J. C., Gardiner, B. G., Shanklin, J. D.: Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal  $\text{ClO}_x/\text{NO}_x$  interaction, *Nature*, 315, 207-210, **1985**
- Gidel, L. T.: Cumulus cloud transport of transient tracers, *J. Geophys. Res.*, 88, 6587-6599, **1983**
- Gilles, M. K., Turnipseed A. A., Talukdar, R. K., Rudich, Y., Villalta, P. W., Huey, L. G., Burkholder, J. B., Ravishankara, A. R.: Reactions of  $\text{O}(^3\text{P})$  with Alkyl Iodides: Rate Coefficients and Reaction Products, *J. Phys. Chem.*, 100, 14005-14015, **1996**
- Harwood, M. H., Burkholder, J. B., Hunter, M., Fox, R. W., Ravishankara, A. R.: Absorption Cross Sections and Self-Reaction Kinetics of the IO Radical, *J. Phys. Chem.*, 101, A, 853-863, **1997**
- Himmelmann, St., Orphal, J., Bovensmann, H., Richter, A., Ladstätter-Weissenmayer, A., Burrows, J. P.: First observation of the OIO molecule by time-resolved flash photolysis absorption spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.*, 251, 330-334, **1996**
- Holbrook, K. A., Pilling, M. J., Robertson, S. H.: Unimolecular Reactions, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, **1996**
- Hölscher, D., Fockenberg, Chr., Zellner, R.: LIF Detection of the IO-Radical and Kinetics of the Reactions  $\text{I} + \text{O}_3 \rightarrow \text{IO} + \text{O}_2$ ,  $\text{O}(^3\text{P}) + \text{I}_2 \rightarrow \text{IO} + \text{I}$ ,  $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{IO} + \text{CH}_3$  and  $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CF}_3\text{I} \rightarrow \text{IO} + \text{CF}_3$  in the Temperature Range 230 to 310 K, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 102, 716-722, **1998**
- Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101., verbesserte und stark erweiterte Auflage von Nils Wiberg, Walter de Gruyter, **1995**

- Ingham, T., Cameron, M., Crowley, J. N.: Photodissociation of IO (355 nm) and OIO (532 nm): Quantum Yields for  $O(^3P)$  and  $I(^2P_J)$  Production, *J. Phys. Chem.*, 104 A, 8001-8010, **2000**
- Inoue, G., Suzuki, M., Washida, N.: Laser induced fluorescence of IO radicals and rate constant for the reaction  $IO+NO$ , *J. Chem. Phys.*, 79 (10), 4730-4735, **1983**
- Jenkin, M. E., Cox, R. A.: Kinetics Study of the Reactions  $IO + NO_2 + M \rightarrow IONO_2 + M$ ,  $IO + IO \rightarrow$  Products, and  $I + O_3 \rightarrow IO + O_2$ , *J. Phys. Chem.*, 89, 192-199, **1985**
- Johnston, H. S.: Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhaust, *Science*, 173, 517-522, **1971**
- Klick, S., Abrahamsson, K.: Biogenic volatile iodated hydrocarbons in the ocean, *J. Geophys. Res.*, 97, 12683-12687, **1992**
- Knight, G. P., Crowley, J. N.: The reactions of IO with  $HO_2$ , NO and  $CH_3SCH_3$ : Flow tube studies of kinetics and product formation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 393-401, **2001**
- Krech, R. H., Diebold, G. J., McFadden, D. L.: Kinetics of the  $O + F_2$  Reaction. A Case of low Reactivity of Elemental Fluorine, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4605-4608, **1977**
- Kritz, M. A., Rosner, S. W., Kelly, K. K., Loewenstein, M., Chan, K. R.: Radon measurements in the lower tropical stratosphere: Evidence for rapid vertical transport and dehydration of tropospheric air, *J. Geophys. Res.*, 98, 8725-8736, **1993**

- Kwong, B. C. L., Tse, R. S.: Chemiluminescence Studies of the Reaction between  $O(^3P)$  Atoms and Methyl Iodide, *J. Phys. Chem.*, 98, 823-827, **1994**
- Lambda Physik (1980): Bedienungsanleitung für Excimer-Laser EMG 100-102, Lambda Physik, Göttingen, **1980**
- Lambda Physik (1981): Laser Manual for Excimer-Laser EMG 200E, Lambda Physik, Göttingen, **1981**
- Lambda Physik (1982): FL 2002 Operator's Manual Rev. 1 - 2/82, Lambda Physik, Göttingen, **1982**
- Lambda Physik (1987): Operations Manual EMG 101 - 104 MSC Excimer Laser, Lambda Physik, Göttingen, **1987**
- Lambda Physik (1991): Excimer Laser LPX 100MC, Instruction Manual, Lambda Physik, Göttingen, **1991**
- Laszlo, B., Kurylo, M. J., Huie, R. E.: Absorption Cross Sections, Kinetics of Formation, and Self-Reaction of the IO-Radical Produced via the Laser Photolysis of  $N_2O/I_2/N_2$  Mixtures, *J. Phys. Chem.*, 99, 11701-11707, **1995**
- Lin, C. L.: Extinction Coefficients of Chlorine Monoxide and Chlorine Heptoxide, *J. Chem. Eng. Data*, 21, 411-413, **1976**
- Liss, P. S., Slater, P. G.: Flux of gases across the air-sea interface, *Nature*, 247, 181-184, **1974**
- Maguin, F., Laverdet, G., Le Bras, G., Poulet, G.: Kinetic Study of the Reactions  $IO + HO_2$  and  $IO + NO_2$  at 298 K, *J. Phys. Chem.*, 96, 1775-1780, **1992**

- Maier, G., Bothur, A.: Matrix-Isolation of Iodine Superoxide and Iodine Dioxide, *Chem. Ber./Recueil* 130, 179-181, **1997**
- Mano, S., Andreae, M. O.: Emissions of methyl bromide from biomass burning, *Science*, 263, 1255-1257, **1994**
- McCulloch, A.: Global production and emissions of bromochlorodifluoromethane and bromotrifluoromethane (Halon 1211 and 1301), *Atmos. Environ.*, 26(A), 1325-1329, **1992**
- McCormick, M. P., Veiga, R. E., Chu, W. P.: Stratospheric ozone profile and total ozone trends derived from the SAGE I and SAGE II data, *Geophys. Res. Lett.*, 19, 269-272, **1992**
- Mendes, P.: GEPASI: a software package for modelling the dynamics, steady states and control of biochemical and other systems, *Comput. Appl. Biosci.*, 9, 563-571, **1993**
- Mendes, P.: Biochemistry by numbers: simulation of biochemical pathways with Gepasi 3, *Trends Biochem. Sci.*, 22, 361-363, **1997**
- Mendes, P., Kell, D. B.: Non-linear optimization of biochemical pathways: applications to metabolic engineering and parameter estimation, *Bioinformatics*, 14, 869-883, **1998**
- Misra, A., Marshall, P.: Computational Investigations of Iodine Oxides, *J. Phys. Chem.*, 102, A, 9056-9060, **1998**
- Molina, M. J., Rowland, F. S.: Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone, *Nature*, 249, 810, **1974**

- Moore, R. M., Tokarczyk, R.: Chloriodomethane in N. Atlantic waters: A potentially significant source of atmospheric iodine, *Geophys. Res. Lett.*, **19**, 1779-1782, **1992**
- Myer, J. A., Samson, J. A. R.: Absorption Cross Section and Photoionization Yield of  $I_2$  between 1050 und 2200 Å, *J. Chem. Phys.*, **52**, 716-718, **1970**
- Newman, St. M., Howie, W. H., Lane, I. C., Upson, M. R., Orr-Ewing, A. J.: Predissociation of the  $A^2\Pi_{3/2}$  state of IO studied by cavity ring-down spectroscopy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 2681-2688, **1998**
- Niki, H., Maker, P. D., Savage, C. M., Breitenbach, L. P.: Fourier Transform Infrared Studies of the Self-Reaction of  $CH_3O_2$  Radicals, *J. Phys. Chem.*, **85**, 877-881, **1981**
- Payne, W. A., Thorn Jr, R. P., Nesbitt, F. L., Stief, L. J.: Rate Constant for the Reaction of  $O(^3P)$  with IO at  $T = 298\text{ K}$ , *J. Phys. Chem.*, **102** (A), 6247-6250, **1998**
- Pickering, K., Thompson, A. M., Scala, J. R., Tao, W. K., Simpson, J.: Ozone production potential following convective redistribution of biomass burning emissions, *J. Atmos. Chem.*, **14**, 297-313, **1992**
- Prather, M. J.: More rapid polar ozone depletion through the reaction of HOCl with HCl on polar stratospheric clouds, *Nature*, **355**, 534-537, **1992**
- Princeton Instruments Inc.: ST-138 Controller, Operation Manual, Version 2, Trenton, N. J. **1994**
- Rasmussen, R. A., Khalil, M. A. K., Gunawardena, R., Hoyt, S. D.: Atmospheric methyl iodide ( $CH_3I$ ), *J. Geophys. Res.*, **87**, 3086-3090, **1982**

- Rattigan, O. V., Shallcross, D. E., Cox, R. A.: UV absorption cross-section and atmospheric photolysis rates of  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  and  $\text{CH}_2\text{ICl}$ , *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 2839-2846, **1997**
- Ray, G. W., Watson, R. T.: Kinetics Study of the Reactions of NO with FO, ClO, BrO and IO at 298 K, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2955-2960, **1981**
- Renard, J. J., Bolker, H. I.: The Chemistry of Chlorine Monoxide (Dichlorine Monoxide), *Chem. Rev.*, **76** (4), 487-508, **1976**
- Reifenhäuser, W., Heumann, K. G.: Determinations of methyl iodide in the Antarctic atmosphere and the south polar sea, *Atmos. Environ.* **26**(A), 2905-2912, **1992**
- Roszak, S., Krauss, M., Alekseyev, A. B., Liebermann, H.-P., Buenker, R. J.: Spin-Orbit Configuration Interaction Calculation of the Potential Energy Curves of Iodine Oxide, *J. Phys. Chem.*, **104**, 2999-3003, **2000**
- Rudolph, J., Khedim, A., Bonsang, B.: Light hydrocarbons in the tropospheric boundary layer over tropical Africa, *J. Geophys. Res.*, **97**, 6181-6186, **1992**
- Sander, S. P.: Kinetics and Mechanism of the IO + IO Reaction, *J. Phys. Chem.*, **90**, 2194-2199, **1986**
- Schall, C., Heumann, K. G.: GC determination of volatile organoiodine and organobromine compounds in Arctic seawater and air samples, *Fres. J. Anal. Chem.*, **346**, 717-722, **1993**
- Schneider, W., Moortgat, G. K., Tyndall, G. S., Burrows, J. P.: Absorption Cross-Section of  $\text{NO}_2$  in the UV and Visible Region (200-700 nm) at 298 K, *J. Photochem. Photobiol.*, **40**, 195-217, **1987**

- Singh, H. B., Salas, L. J., Stiles, R. E.: Methylhalides in and over the eastern Pacific (40°N-32°S), *J. Geophys. Res.*, **88**, 3684-3690, **1983**
- Solomon, S., Garcia, R. R., Ravishankara, A. R.: On the role of iodine in ozone depletion, *J. Geophys. Res.*, **99**, 20491-20499, **1994**
- Solomon, S., Burkholder, J. B., Ravishankara, A. R., Garcia, R. R.: Ozone depletion and global warming potentials of CF<sub>3</sub>I, *J. Geophys. Res.*, **99**, 20929-20935, **1994**
- Stickel, R. E., Hynes, A. J., Bradshaw, J. D., Chameides, W. L., Davis, D. D.: Absorption Cross Sections and Kinetic Considerations of the IO Radical As Determined by Laser Flash Photolysis/Laser Absorption Spectroscopy, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1862-1864, **1988**
- Tokarczyk, R., Moore, R. M.: Production of volatile organohalogenes by phytoplankton cultures, *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 285-288, **1994**
- Troe, J., Wagner, H. Gg: Unimolekulare Reaktionen in thermischen Systemen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie*, **71**, 937-979, **1967**
- Troe, J.: Theory of thermal unimolecular reactions at low pressures. II: Strong collision rate constants. Applications, *J. Chem. Phys.*, **66**, 4758-4775, **1977**
- Troe, J.: Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **87**, 161-169, **1983**
- Turnipseed, A. A., Gilles, M. K., Burkholder, J. B., Ravishankara, A. R.: LIF detection of IO and the rate coefficients for I + O<sub>3</sub> and IO + NO reactions, *Chem. Phys. Lett.*, **242**, 427-434, **1995**

- Turnipseed, A. A., Gilles, M. K., Burkholder, J. B., Ravishankara, A. R.: Kinetics of the IO Radical. 1. Reaction of IO with ClO, *J. Phys. Chem., A*, **101**, 5517-5525, **1997**
- Vaida, V., Simon, J. D.: The Photoreactivity of Chlorine Dioxide, *Science*, **268**, 1443-1448, **1995**
- Vogt, R., Schindler, R. N.: A Kinetic Investigation of the Reaction between F Atoms and Cl<sub>2</sub>O, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96**, 1840-1843, **1992**
- Wahner, A., Tyndall, G. S., Ravishankara, A. R.: Absorption Cross Sections for OCIO as a Function of Temperature in the Wavelength Range 240-480 nm, *J. Phys. Chem.*, **91**, 2734-2738, **1987**
- Watson, T. A., Addison, M., Wittig, C.: Photolytic Production of O(<sup>3</sup>P) in the Presence of CF<sub>3</sub>I: The Formation of IF (X<sup>1</sup>Å<sup>+</sup>), *Chem. Phys.*, **78**, 57-63, **1983**
- Wikjord, A., Taylor, P., Torgerson, D., Hachkowski, L.: Thermal behaviour of Corona-Precipitated Iodine, *Thermochim. Acta*, **36**, 367-375, **1980**
- Wittrock, F., Müller, R., Richter, A., Bovensmann, H., Burrows, J. P.: Measurements of Iodine monoxide (IO) above Spitzbergen, *Geophys. Res. Lett.*, **27** (10), 1471-1474, **2000**
- World Meteorological Organization/United Nations Environment Programme (WMO/UNEP), Scientific assessment of ozone depletion, in *WMO Rep. 25*, Geneva, **1992**
- Yokouchi, Y., Mukai, H., Yamamoto, H., Otsuki, A., Saitoh, C., Nojiri, Y.: Distribution of methyl iodide, ethyl iodide, bromoform, and dibromomethane over the ocean (east and southeast Asian Seas and the western Pacific), *J. Geophys. Res.*, **102**, 8805-8809, **1997**



Zellner, R.: Global Aspects of Atmospheric Chemistry, Steinkopff: Darmstadt,  
Springer: New York, **1999**